

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104237-96741

**Analýza vlastností laserom upravených
povrchov Ti práškových kompozitných
materiálov určených na biomedicínske účely**

Diplomová práca

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Evidenčné číslo: MTF-104237-96741

**Analýza vlastností laserom upravených
povrchov Ti práškových kompozitných
materiálov určených na biomedicínske účely**

Diplomová práca

Študijný program: výrobné technológie a výrobný manažment
Študijný odbor: strojárstvo
Školiace pracovisko: Ústav výrobných technológií
Vedúci záverečnej práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.

Trnava 2023

Bc. Jozef Letkovič



ZADANIE DIPLOMOVEJ PRÁCE

Študent: **Bc. Jozef Letkovič**
ID študenta: 96741
Študijný program: výrobné technológie a výrobný manažment
Študijný odbor: strojárstvo
Vedúci práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc.
Vedúci pracoviska: doc. Ing. Ivan Buranský, PhD.
Miesto vypracovania: MTF STU so sídlom v Trnave

Názov práce: **Analýza vlastností laserom upravených povrchov Ti práškových kompozitných materiálov určených na biomedicínske účely**

Jazyk, v ktorom sa práca vypracuje: slovenský jazyk

Špecifikácia zadania:

- 1 Biokompatibilné materiály na báze Ti pripravené cestou práškovej metalurgie
- 2 Integrita laserom modifikovaných povrchov z pohľadu biomedicínskych vlastností
- 3 Experimentálna analýza zmäčavosti povrchu a povrchovej energie laserom modifikovaného Ti-grafitového kompozitného materiálu
- 4 Vyhodnotenie, závery a odporúčania

Termín odovzdania diplomovej práce: 23. 04. 2023
Dátum schválenia zadania diplomovej práce: 12. 02. 2023
Zadanie diplomovej práce schválil: prof. Ing. Peter Šugár, CSc. – garant študijného programu

POĎAKOVANIE

Chcel by som sa poďakovať môjmu vedúcemu diplomovej práce, pánovi prof. Ing. Petrovi Šugárovi, CSc. za jeho odbornú pomoc, usmerňovanie, cenné rady a čas venovaný tejto práci.

/Táto práca vznikla v rámci projektu "Implementácia inovatívnych foriem učenia a praktického tréningu do vzdelávania v oblasti výrobných technológií a výrobného manažmentu s cieľom zvýšiť atraktivnosť štúdia a podporiť rozvoj prierezových kompetencií absolventov" (projekt KEGA MŠVVaŠ SR 026STU-4/2023)./

SÚHRN

LETKOVIČ, Jozef: Analýza vlastností laserom upravených povrchov Ti práškových kompozitných materiálov určených na biomedicínske účely. [Diplomová práca] – Slovenská technická univerzita v Bratislave. Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave; Ústav výrobných technológií. – Vedúci práce: prof. Ing. Peter Šugár, CSc. – Trnava: MTF STU, 2023. 74 s.

Kľúčové slová: laser, prášková metalurgia, biomedicína

Cieľom diplomovej práce je analýza vplyvu rýchlosti skenovacieho pohybu laserového zväzku na drsnosť a zmáčavosť titánového kompozitného materiálu vyrobeného práškovou metalurgiou. Teoretická časť práce obsahuje prehľad základných typov biokompatibilných materiálov na báze Ti, analýzu požiadaviek na kvalitu povrchu biomedicínskych komponentov s hlbšou analýzou postupov hodnotenia povrchovej zmáčavosti a povrchovej energie. Praktická časť práce obsahuje výsledky experimentov zameraných na zistenie vplyvu množstva energie vnesenej do materiálu pri laserovej modifikácii povrchu Ti-grafitového práškového kompozitu na jeho morfológiu, mikrogeometriu a povrchovú energiu.

ABSTRACT

LETKOVIČ, Jozef: Analysis of laser-modified surfaces of Ti-based composites prepared by the powder metallurgy for biomedical applications. [Diploma thesis] – Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Material Science and Technology in Trnava; Institute of Production Technologies. – Supervisor: prof. Ing. Peter Šugár, CSc. – Trnava: MTF STU, 2023. 74 p.

Key words: laser, powder metallurgy, biomedicine

The aim of the thesis is to analyze the influence of the speed of the scanning movement of the laser beam on the roughness and wettability of the titanium composite material produced by powder metallurgy. The theoretical part of the work contains an overview of the basic types of Ti-based biocompatible materials, an analysis of the requirements for the surface quality of biomedical components with a deeper analysis of the procedures for evaluating surface wettability and surface energy. The practical part of the work contains the results of experiments aimed at determining the influence of the amount of energy introduced into the material during the laser modification of the surface of the Ti-graphite powder composite on its morphology, microgeometry and surface energy.

OBSAH

ZOZNAM OBRÁZKOV A TABULIEK.....	4
ZOZNAM SYMBOLOV, SKRATIEK A ZNAČIEK	6
ÚVOD	8
1 BIOKOMPATIBILNÉ MATERIÁLY NA BÁZE TI PRIPRAVENÉ CESTOU PRÁŠKOVEJ METALURGIE	9
1.1 Titán	11
1.1.3 Alfa zliatiny	13
1.1.3 Alfa + Beta zliatiny	14
1.1.4 Beta zliatiny	14
1.2 Biokompatibilné kompozitné materiály na báze titánu	15
1.3 Biokompatibilné materiály na báze titánu pripravené práškovou metalurgiou	17
2 INTEGRITA LASEROM MODIFIKOVANÝCH POVRCHOV Z POHĽADU BIOMEDICÍNSKÝCH VLASTNOSTÍ.....	22
2.1 Povrchové vlastnosti biokomponentov	24
2.1.1 Drsnosť a zmáčavosť povrchu	24
2.1.2 Chemické zloženie	27
2.1.3 Tribologické vlastnosti	29
3 POVRCHOVÁ ENERGIA A JEJ HODNOTENIE	30
3.1 Voľná povrchová energia.....	31
3.2 Kontaktný uhol	31
3.3 Youngova rovnica.....	32
3.4 Metódy merania kontaktného uhla	33
3.4.1 Meranie kontaktného uhla na nakláňajúcej sa doske	33
3.4.2 Meranie kontaktného uhla na zvislej doske	33
3.4.3 Metóda vyvažovania Wihelmyho doštičky	34
3.4.4 Meranie uhla zmáčavosti metódou sediacej kvapky	35
3.4.4.1 Analýza profilu kvapky	36
3.5 Metódy vyhodnocovania povrchovej energie.....	37
3.5.1 Zismanova teória	37
3.5.2 Fowkesova teória.....	37
3.5.3 Owens-Wendtova teória	38
3.5.4 Acido-bázická teória	38
4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ DIPLOMOVEJ PRÁCE	39
4.1 Experimentálny materiál.....	39
4.2 Príprava a výroba vzorky	40
4.3 Meranie drsnosti	43
4.4 Meranie zmáčavosti povrchu	46
4.5 Výsledky merania	50
ZÁVER	63
ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV	64

ZOZNAM OBRÁZKOV A TABULIEK

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 Náhrada bedrového kĺbu	11
Obrázok 2 Fázové diagramy prvkov v titáne	13
Obrázok 3 Doba mletia prášku	18
Obrázok 4 Proces vstrekovania a spekania prášku	21
Obrázok 5 Schéma laserovej úpravy povrchu	23
Obrázok 6 Znázornenie laserovej povrchovej úpravy z hľadiska drsnosti	26
Obrázok 7 SEM analýza laserovo obrobeného povrchu	28
Obrázok 8 Meranie kontaktného uhla na naklonenej doske	33
Obrázok 9 Metóda vyvažovania Wihelmyho doštičky	34
Obrázok 10 Meranie kontaktného uhla metódou sediacej kvapky	35
Obrázok 11 Spôsob vyhodnocovania kontaktného uhla metódou sediacej kvapky	35
Obrázok 12 Analýza profilu kvapky	36
Obrázok 13 SEM analýza	39
Obrázok 14 Obrábacie centrum LASERTEC 80 Shape	41
Obrázok 15 Schémy lasera	42
Obrázok 16 Vyhotovená vzorka	43
Obrázok 17 Drsnomer Mitutoyo SJ 210	43
Obrázok 18 Grafická interpretácia Ra	44
Obrázok 19 Výška najväčšieho výstupku profilu Rp	44
Obrázok 20 Najväčšia hĺbka priehlbiny profilu Rv	45
Obrázok 21 Najväčšia výška profilu Rz	45
Obrázok 22 Znázornenie parametrov Rsk	46
Obrázok 23 Znázornenie parametrov Rku	46
Obrázok 24 See System	47
Obrázok 25 Chyby merania zmáčavosti povrchu	48
Obrázok 26 Správna metóda umiestňovania kvapky pipetou na povrch	49
Obrázok 27 Kryt pre See System v programe Solidworks	49
Obrázok 28 Jednakanálová digitálna pipeta DISCOVERY PRO	50
Obrázok 29 Grafické znázornenie parametrov Ra a Rz	52
Obrázok 30 Grafické znázornenie parametrov Rp a Rv	53
Obrázok 31 Grafické znázornenie parametra Rsk	53
Obrázok 32 Grafické znázornenie parametra Rku	54
Obrázok 33 Grafické znázornenie pomerov Rp/Rz a Rv/Rz	55
Obrázok 34 SEM analýza vzoriek	56
Obrázok 35 SEM analýza vzorky P3	56
Obrázok 36 Graf kontaktných uhlov	58
Obrázok 37 Tvary kvapiek na meraných vzorkách s použitou kvapalinou	59
Obrázok 38 Ukážka vyhodnotenia kontaktného uhla	60
Obrázok 39 Povrchová energia	61
Obrázok 40 Porovnanie povrchovej energie a Rsk	62

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 Chemické zloženie komerčne čistého titánu.....	12
Tabuľka 2 Mechanické vlastnosti komerčne čistého titánu	12
Tabuľka 3 Porovnanie zliatin	15
Tabuľka 4 Porovnanie práškových častíc pri lisovaní s tlakom a bez tlaku.....	19
Tabuľka 5 Parametre zariadenia LASERTEC 80 Shape	40
Tabuľka 6 Parametre lasera pre praktickú časť	41
Tabuľka 7 Výsledky merania pre vzorku P1	51
Tabuľka 8 Výsledky merania pre vzorku P2	51
Tabuľka 9 Výsledky merania pre vzorku P3	51
Tabuľka 10 Pomer R_p/R_z a R_v/R_z	54
Tabuľka 11 Namerané kontaktné uhly vzoriek	57
Tabuľka 12 Povrchová energia.....	60

ZOZNAM SYMBOLOV, SKRATIEK A ZNAČIEK

A	ťažnosť	(%)
D	priemer laserového zväzku	(μm)
D _L	laterálne posunutie	(μm)
D _T	transverzálne posunutie	(μm)
E	Youngov modul pružnosti	(GPa)
E _P	energia pulzu	(J)
E _T	celková transferovaná energia	(J)
f	frekvencia pulzov	(Hz)
F _T	hustota toku	(J.cm ⁻²)
N	počet interakcií zväzku	(-)
OL	percentuálne prekrytie	(%)
P	výkon	(W)
R _a	stredná aritmetická odchýlka profilu	(μm)
R _e	medza klzu	(MPa)
R _{ku}	špicatosť posudzovaného profilu	(-)
R _m	pevnosť v ťahu	(MPa)
R _{mr}	materiálový podiel profilu	(μm)
R _p	najväčšia výška výstupku profilu	(μm)
R _{sk}	šikmosť posudzovaného profilu	(-)
R _v	najväčšia hĺbka priehlbiny profilu	(μm)
R _z	súčet najväčšej výšky výstupku a najväčšej hĺbky priehlbiny profilu	(μm)
v _s	skenovacia rýchlosť	(mm.s ⁻¹)
θ	kontaktný uhol	(°)
γ	povrchové napätie	(mJ.m ⁻¹)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemický spôsob povlakovanie)	
ECAP	Equal-Channel Angular Pressing (Metóda kanálového uhlového pretlačovania)	

FSL	FemtoSecond Laser (Femtosekundový laser)
PVD	Physical Vapor Deposition (Fyzikálny spôsob povlakovania)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Skenovacia elektrónová mikroskopia)

ÚVOD

Ľudský organizmus je komplikované prostredie, kvôli ktorému sú kladené vysoké nároky na biokompatibilné materiály. Dôležitá je biokompatibilita implantátu, to znamená správne fungovanie implantátu bez nepriaznivých vplyvov na organizmus. Najpoužívanejším materiálom na výrobu implantátov je titán a jeho zliatiny, ktoré vykazujú dobrú biokompatibilitu spojenú s nízkym Youngovým modulom v ťahu a hustotou, ktorá je priaznivá na odstránenie efektu stress shielding, aby nedochádzalo k uvoľňovaniu biokomponentu, a resorpcií kosti.

V praxi sa často vyskytuje prášková metalurgia, ako technológia na výrobu biokomponentov. Práškovou metalurgiou sa pripraví prášok z materiálu s presne stanovenou veľkosťou častíc, prášok sa lisuje (zhutňuje) a speká, po ktorom nasledujú dodatočné úpravy. Takto pripravený porézny implantát má žiaduce účinky na oseointegráciu (vrastanie kosti k povrchu implantátu), z dôvodu väčšej plochy na ktorej sa živé bunky vedľa uchytíť.

Cieľom práce je získať dostatok informácií o titáne a jeho zliatinách, ako najpoužívanejšom biomateriáli, ktorý je vyrobený cestou práškovej metalurgie. V prvom bode práce je oboznámenie sa s titánom a jeho zliatinami, určenými na medicínske účely, ako aj postup výroby pri práškovej metalurgii. Takto vyrobený titánový implantát sa povrchovo upraví laserovou technológiou, čo bude témou druhého bodu práce. V treťom bode sa zameriame na analýzu povrchovej energie povrchovo upraveného implantátu laserom, a to metódou na hodnotenie vlastností funkčných povrchov metódou sediacej kvapky na určenie kontaktného uhla. Zo získaných parametrov sa dá predpokladať správanie povrchu v biologickom prostredí.

1 BIOKOMPATIBILNÉ MATERIÁLY NA BÁZE TI PRIPRAVENÉ CESTOU PRÁŠKOVEJ METALURGIE

Na materiály na biomedicínske použitie sú kladené vysoké nároky. Dôležitá je hustota materiálu, ktorá by mala byť približne rovnaká ako je hustota kosti, nízky Youngov modul v ťahu, dobrá odolnosť voči opotrebeniu, odolnosť voči únave, vysoká mechanická pevnosť a dobrá biokompatibilita materiálu, t. j. žiadna nepriaznivá odozva tkaniva. Niektoré kovy sa používajú ako biomateriály vďaka svojim výborným mechanickým vlastnostiam a dobrej biokompatibilite. Hlavnou nevýhodou kovov je ich sklon ku korózii vo vlhkom prostredí a väčšina kovov môže byť ľudským telom tolerovaná iba v malých množstvách. V dôsledku korózie implantát uvoľňuje väčšie množstvo kovových prvkov, ktoré môžu v okolí implantátu, ako aj na celý ľudský organizmus pôsobiť nepriaznivo (Oldani, Dominiguez, 2012).

Pri fixácii kosti sa stabilizuje zlomenina kovovým implantátom, ktorý zostáva v tele natrvalo. To má za následok vznik zápalovej reakcie, riziko infekcie, uvoľnenie skrutiek a hlavne resorpciu kosti v dôsledku stress shielding efektu. Kovové biomateriály majú vysoký Youngov modul. Napr. Youngov modul CoCrMo je približne 210 GPa, Ti-6Al-4V má Youngov modul 110 GPa a koróziivzdorná oceľ 316 L SS 190 GPa. Youngov modul prirodzenej kosti sa líši. Pri trabekulárnej kosti sa pohybuje od 0.002 do 2 GPa, zatiaľ čo pre kortikálnu kosť sa Youngov modul pohybuje od 3 do 30 GPa. Tento veľký rozdiel medzi implantátom a kosťou spôsobuje stress shielding efekt, nestabilitu kosti a stratu kostnej hmoty. V dôsledku vysokej tuhosti kovových materiálov sa koncentruje v biomateriáli napätie, ktoré môže viesť k prasknutiu alebo vytiahnutiu implantátu (napr. skrutky). Aby po úspešnej regenerácii kosti nebolo potrebné odstránenie implantátu pre nežiaduce účinky (vykonáva sa tak 30 % plánovaných ortopedických operácií), je potrebné znížiť prejavy stress shielding efektu znížením tuhosti kovových biomateriálov pomocou optimalizácie topológie povrchu z hľadiska štruktúry (Al-Tamimi et al., 2017).

Materiály, ktoré sa používajú na výrobu implantátov sú kovové materiály, keramické materiály a plasty. Prvým kovovým materiálom bola koróziivzdorná oceľ a zliatiny na báze kobaltu a chrómu. V 60-tych rokoch minulého storočia bola predstavená zliatina NiTi, s tvarovou pamäťou, pričom táto vlastnosť materiálu predstavovala širšie možnosti využitia v medicíne, avšak alergénny účinok niklu bránil použitiu tejto zliatiny. Najrozšírenejšia oceľ na výrobu implantátov je austenitická, koróziivzdorná oceľ, ktorá pre zachovanie austenitu

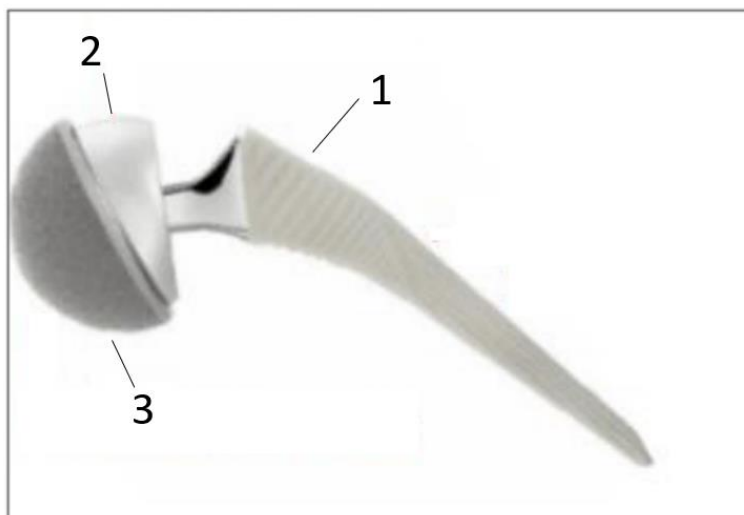
pri izbovej teplote obsahuje austenitotvorné prvky, ako je nikel alebo mangán. Najrozšírenejšou koróziivzdornou oceľou je AISI 316L, ktorá sa používa prevažne na skrutky, kvôli relatívne nízkej cene, dostupnosti a ľahkému spracovaniu. Novšou oceľou na výrobu implantátov je austenitická koróziivzdorná oceľ s vysokým obsahom chrómu (nad 20 %), pričom nikel bol čiastočne nahradený mangánom, a taktiež obsahuje dusík (od 0,3 do 0,4 %), pre stabilizáciu austenitu a zvýšenie odolnosti voči korózií. Avšak odolnosť ocele proti opotrebeniu vykazuje nedostatky v pohyblivých implantátoch ako sú kĺby pre vysoké trenie a veľké množstvo uvoľnených častíc, čo viedlo k uvoľneniu implantátu. Z toho dôvodu je oceľ ako materiál na výrobu implantátov obmedzená len na menšie komponenty ako napríklad skrutky. Na pohyblivé časti sa začali viac využívať zliatiny Co-Cr s vynikajúcou koróziivzdornosťou a dobrou odolnosťou proti opotrebeniu. Vynikajúce sú aj mechanické vlastnosti, z ktorých najvýraznejšia je únavová pevnosť. Modul pružnosti je podobný koróziivzdornej oceli a rádovo vyšší ako modul kosti. Z toho dôvodu sa väčšia záťaž prenáša na implantát a spôsobuje efekt stress shieldingu (Navarro et al., 2008).

Väčšiu pozornosť získal titán a jeho zliatiny pre nízky modul pružnosti (približne 110 GPa), dobrú koróznú odolnosť a nízku hustotu. Pri titáne sa začal objavovať pojem oseointegrácia počas výskumu dentálneho a chirurgického využitia. Titán sa dokáže integrovať do kosti, vďaka čomu dlhodobo zvýši správne fungovanie implantátu a zníži riziko zlyhania a uvoľnenia (Navarro et al., 2008).

Keramické materiály, ktoré sa používajú na výrobu implantátov sa nazývajú aj biokeramika. Štruktúra týchto materiálov je vysoko závislá od použitého výrobného procesu, t.j. maximálna použitá teplota, výdrž na teplotách, čistota prášku, veľkosť zŕn a pórovitosť. Medzi najpoužívannejšie biokeramické materiály patrí oxid hlinitý a oxid zirkoničitý. Hlavným použitím biokeramiky bolo nahradenie kovových femorálnych hlavíc (obr. 1, poz. 2) bedrových implantátov oxidom hlinitým (Al_2O_3). Na bedrových implantátoch sa neskôr aj acetabulárny komponent (poz. 3) vyrobil z keramických materiálov a vykazoval vynikajúcu mieru opotrebenia, vynikajúcu odolnosť voči korózií, dobrú biokompatibilitu a vysokú pevnosť. Napriek tomu boli komponenty vyrobené z keramických materiálov poruchové pre nízku lomovú húževnatosť. Preto sa vynaložilo veľké úsilie na zlepšenie kvality materiálu úpravou výrobných procesov a konštrukčných požiadaviek. Keramické materiály sa používajú pri totálnych endoprotézach bedrového kĺbu ako hlavica stehennej kosti alebo ako acetabulárny komponent. Predovšetkým u starších pacientov sa objavuje výrazný efekt stress shieldingu v dôsledku veľmi vysokého modulu pružnosti (380 GPa), čo vedie k uvoľneniu acetabulárneho komponentu. Aby sa zamedzilo stress shielding efektu,

keramický materiál sa použije na hlavicu bedrového kĺbu a acetabulárny komponent sa vyrobí z polyetylénu s vysokou molekulovou hmotnosťou (Navarro et al., 2008).

Na obrázku 1 je zobrazená náhrada bedrového kĺbu.



*Obrázok 1 Náhrada bedrového kĺbu (Švachová, 2016)
1) femorálny komponent 2) femorálna hlavica 3) acetabulárny komponent*

1.1 Titán

Titán je alotropický kov s dvoma modifikáciami, a to α -Ti s hexagonálnou kryštálovou mriežkou s najtesnejším usporiadaním, ktorá sa vyskytuje do teploty 883 °C a nad touto teplotou sa nachádza β -Ti s kubickou plošne centrovanou kryštálovou mriežkou. α -Ti má vysokú pevnosť pri vysokých teplotách a dobrú zvariteľnosť a pevnosť v ťahu 330 – 860 MPa. β -Ti má lepšiu tváriteľnosť a pevnosť v ťahu 1220 - 1450 MPa (Liu et al., 2017).

V 40. rokoch 20. storočia sa zistilo, že čistý titán nemal žiadne nepriaznivé reakcie s tkanivom a stal sa prvým čistým kovom používaným v medicíne na implantáty. Desať rokov po tomto zistení sa preukázala vynikajúca biokompatibilita titánu. V 60. rokoch sa skúmala mikrocirkulácia krvi v holennej kosti králika a zistilo sa, že titánový implantát a kosť boli dokonale integrované bez nežiaducich reakcií (Wang, Zhang, 2018). Odvtedy je titán najvhodnejším materiálom na výrobu implantátov, pričom má dobrú kombináciu vlastností ako napríklad odolnosti voči korózii, biokompatibilitu, pevnosť, nízky modul, hustotu a schopnosti spojenia s kosťou a iným tkanivom (oseointegrácia). Mechanické a fyzikálne vlastnosti zliatin titánu umožňujú vyrobiť implantáty, ktoré sú vysoko odolné voči

opotrebeniu. Nižší Youngov modul titánových zliatin v porovnaní s oceľou je pozitívnym faktorom pri znižovaní kostnej resorpcie. (Liu et al., 2017).

1.1.1 Komerčne čistý titán

Jedným z najpoužívanějších biomateriálov je tzv. komerčne čistý titán, označovaný ako cpTi. Tento kov je dostupný v štyroch stupňoch, očíslovaných 1 až 4 podľa čistoty a obsahu kyslíka, označované G1 až G4. Tieto triedy sa odlišujú ťažnosťou, odolnosťou proti korózii a pevnosťou (Nicholson, 2020). Napríklad cpTi triedy 1, ktorý má najmenší obsah kyslíka (okolo 0,18 %), má najvyššiu čistotu, najlepšiu tvárnosť a odolnosť proti korózii a najnižšiu pevnosť. Na druhej strane, trieda 4, ktorá má najvyšší obsah kyslíka (0,4 %), má najvyššiu pevnosť a strednú tvárnosť. Pre najvyššiu vykazovanú pevnosť je väčšina zubných implantátov vyrobená z triedy 4. Najpoužívanější zliatina titánu na ortopedické účely je Ti-6Al-4V, ktorá sa často označuje ako komerčne čistý titán triedy 5 (G5). Chemické zloženie titánu G1 až G5 je zobrazené v tabuľke 1 a mechanické vlastnosti v tabuľke 2 (Liu et al., 2017).

Tabuľka 1 Chemické zloženie komerčne čistého titánu (Nicholson, 2020)

Prvok (hm. %)	G1	G2	G3	G4	G5
Ti	99	99	99	99	90
O	0,18	0,25	0,35	0,40	0,20
Fe	0,20	0,20	0,20	0,30	0,25
N	0,03	0,03	0,05	0,05	-
H	0,15	0,15	0,15	0,15	-
C	0,10	0,10	0,10	0,10	-
Al	-	-	-	-	5,5-6,75
V	-	-	-	-	3,5-4,5

Tabuľka 2 Mechanické vlastnosti komerčne čistého titánu (Froes, Qian, 2018)

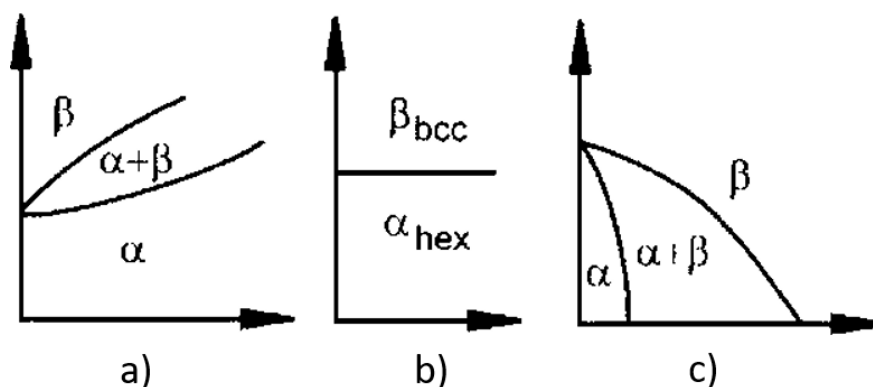
Vlastnosti	G1	G2	G3	G4	G5
R _e (MPa)	170	275	380	483	795
R _m (MPa)	240	345	450	550	860
E (GPa)	24	20	18	15	10
A (%)	103-107	103-107	103-107	103-107	114-120

Komerčne čistý titán triedy 4 má vysokú pevnosť, ktorá je dosiahnutá vyšším množstvom kyslíka, avšak skúmalo sa spevnenie titánu triedy 2 pomocou ECAP, čo je mechanická alebo termomechanická metóda na výrobu jemnozrnných materiálov, počas ktorej je vzorka vystavená šmykovému napätiu (Jonák, 2008).

Pri skúmaní využitia komerčne čistého titánu triedy 2 procesom ECAP sa zistilo, že dodatočnou deformáciou hrubozrnnéj štruktúry komerčne čistého titánu na jemnozrnnú štruktúru sa odstránili akékoľvek možné obavy z vanádu obsahujúceho Ti6Al4V (Rack, Qazi, 2005).

1.1.3 Alfa zliatiny

Zliatiny alfa titánu sú jednofázové zliatiny. Prvky, ktoré patria medzi alfa stabilizátory sa rozdeľujú na plne stabilizujúce a čiastočne stabilizujúce. Prvky patriace do plne stabilizujúcich sú dusík a kyslík, avšak tieto prvky sú brané ako nečistoty a môžu byť v zliatine obsiahnuté len na desatiny percent pre nepriaznivé vplyvy. Medzi plne stabilizujúce prvky patrí hliník, uhlík, germánium, gálium, vápnik a lantán. Cín a zirkónium sú neutrálne prvky a majú tuhú rozpustnosť v α aj β fáze, a taktiež spolu s hliníkom a kyslíkom posilňujú α fázu. Zliatiny s týmito prvkami majú málo sklzových systémov a z toho dôvodu je tvárnosť zliatiny menšia ako zliatiny $\alpha+\beta$ fázy s rovnakou pevnosťou. Na fázovom diagrame na obr. 2 a) sú alfa stabilizátory a b) neutrálne prvky. Podľa fázového diagramu na obr. 2 a) majú α zliatiny veľký rozsah teplôt a pri zmene teploty sa mechanické vlastnosti menia málo. Dôležitou vlastnosťou α zliatin je vysoká pevnosť pri vysokých teplotách (Muller 2018, Joshi, 2006).



Obrázok 2 Fázové diagramy prvkov v titáne
 a) α stabilizátory b) neutrálne prvky c) β stabilizátory (Muller, 2018)

1.1.3 Alfa + Beta zliatiny

Zliatiny $\alpha+\beta$, ktoré obsahujú 1 až 2 hm. % β stabilizátorov sa nazývajú zliatiny blízke alfe. V týchto zliatinách prevláda α fáza a sú kompromisom vlastností α zliatin, ktoré sú odolné voči tečeniu a vysokopevnostných $\alpha+\beta$ zliatin (Joshi 2006).

Zliatiny, ktoré obsahujú 4 až 6 hm. % β stabilizátorov, sa nazývajú $\alpha+\beta$ zliatiny. Do tejto skupiny patrí najväčší počet titánových zliatin v dôsledku vyvážených vlastností medzi α zliatinami a β zliatinami. Použitie hliníka v $\alpha+\beta$ zliatinách vykazuje väčšiu pevnosť ako α zliatiny s hliníkom alebo $\alpha+\beta$ bez hliníka. Lepšie mechanické vlastnosti týchto zliatin sa dosahujú tepelným spracovaním, zväčša žiňaním, pričom môžu dosahovať pevnosť až 1200 MPa (Muller 2018, Joshi 2006).

Najviac používanou zliatinou $\alpha+\beta$ je Ti-6Al-4V, avšak pre obavy z nežiaducich účinkov vanádu sa vyvinula zliatina Ti-6Al-7Nb, ktorá bola navrhnutá tak, aby mala rovnaký podiel α a β fázy ako Ti-6Al-4V. Zvýšený záujem bol aj pri zliatine Ti-13Nb-13Zr, ktorá má nižší modul pružnosti a pevnostné charakteristiky porovnateľné s prvou spomínanou zliatinou. Dôležitá je taktiež aj štruktúra zliatiny. Rack a Qazi (2005) spomínajú v štúdií 3 rôzne mikroštruktúry, a to lamelárnu, rovnoosú a bimodálnu, ktoré je možné vytvoriť z Ti-6Al-4V prostredníctvom riadenia teploty žiňania, rýchlosti chladnutia a teploty starnutia. Napríklad rovnoosá mikroštruktúra vykazuje vysokú pevnosť v ťahu, ale nízku lomovú húževnatosť. Presným opakom v spomínaných vlastnostiach je lamelárna štruktúra. V porovnaní každej z týchto mikroštruktúr majú jemnejšie mikroštruktúry a vyššiu pevnosť (Rack, Qazi, 2005).

1.1.4 Beta zliatiny

β fáza sa pri izbovej teplote nevyskytuje, preto je potrebné pridanie β stabilizátorov, a to až 30 hm. % prvkov ako vanád, molybdén, niób, tantal a ďalšie. Na obr. 2 c) je znázornený fázový diagram β stabilizátorov v titáne. Tieto zliatiny majú vynikajúcu kombináciu lomovej húževnatosti a pevnosti. Množstvo literárnych zdrojov preukázalo, že cytotoxicita β zliatin, ktorá je definovaná ako vlastnosť toxická pre bunky, je rovnaká ako cytotoxicita pri čistom titáne (Joshi, 2006, Wang, Zhang, 2018).

Vo všeobecnosti má nový typ β zliatin titánu nízky Youngov modul, vysokú pevnosť, vynikajúcu opracovateľnosť za studena a vynikajúcu odolnosť proti opotrebovaniu, ako aj dobrú biokompatibilitu (Wang, Zhang, 2018).

Tabuľka 3 Porovnanie zliatin (Raabe, 2015)

Typ zliatiny	Názov zliatiny	Pevnosť v ťahu (MPa)	Medza klzu (MPa)
α	Ti-5Al-2,5Sn	790	760
	Ti-8Al-1Mo-1V	900	830
$\alpha+\beta$	Ti-6Al-4V	900	830
	Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-4Cr	1170	1100
β	Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100
	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	1241	1172

1.2 Biokompatibilné kompozitné materiály na báze titánu

Kompozitné materiály pozostávajú z dvoch alebo viacerých materiálov. Používajú sa tam, kde jeden materiál nedosahuje požadované vlastnosti, ale požadované vlastnosti sa dosiahnu použitím dvoch materiálov do jedného celku optimalizáciou ich špecifických vlastností (Manikandan et al., 2021). Kompozitné materiály sa môžu rozdeliť na časticové (diskontinuálne) a vláknové (kontinuálne). Vlákná sa používajú ako výstuž a poskytujú silu a tuhosť, kým matrica nesie úlohu spracovateľnosti. Ďalej sa vlákna môžu rozdeľovať podľa dĺžky a orientácie. Časticové kompozity majú výhodné vlastnosti z hľadiska nízkej hustoty a väčšej tvrdosti oproti vláknovým kompozitom (Gavroňová, 2015).

Pre kompozity vystužené časticami používajú krátke častice, rozdelené podľa veľkosti. V prípade použitia častíc s veľkosťou milimetra alebo viac, sú častice hlavným nositeľom zaťaženia v kompozite a obmedzujú deformáciu. Pri použití častíc s veľkosťou nanometrov nesie hlavné zaťaženie matrica (Egbo, 2020).

Kompozity s vláknovými výstužami sa vyznačujú vysokými mechanickými vlastnosťami, ako je pevnosť a Youngov modul. Výsledná pevnosť a tuhosť kompozitu závisí nielen od individuálnych vlastností materiálov, z ktorých pozostáva, ale aj od bezrozmernej veličiny známej ako pomer dĺžky k priemeru vlákna, a aj smeru orientácie vlákien. Kompozity s vláknovými výstužami sú spravidla anizotropné, keďže vlastnosti kompozitu závisia od smeru vlákna. Pri kompozitoch s časticovými výstužami je kompozit zväčša izotropný (Egbo, 2020, Arevalo et al., 2017).

Titán ako najpoužívanější biokompatibilný materiál sa využíva aj ako kompozit, tzv. TMC (Titanium matrix composites). Hydroxyapatit (HA) je biokeramický materiál so zlými mechanickými vlastnosťami na nosné využitie. Avšak štruktúrou je podobný štruktúre kosti a podporuje prirodzený rast tkaniva. Kombináciou zliatiny titánu s hydroxyapatitom vzniká biokompozit s vynikajúcimi mechanickými a biologickými vlastnosťami (Arifin et al., 2013).

Použitie kompozitného materiálu Ti s Mg, vykazuje zlepšenie oseointegrácie a efektu stress shielding. Mangán je prvok vyskytujúci sa v ľudskom tele, ktorý v kompozite degraduje, zatiaľ čo titánová matrica zostáva neporušená. Biodegradovateľný horčík vytvára póry na povrchu a aj v objeme kompozitu, pričom v týchto miestach sa následne lepšie prichytí nové tkanivo s kosťou. Titánový kompozit s 12 hm. % Mg, nazývaný aj BIACOM (bio aktívny kompozitný kov), s filamentami v smere extrúzie vykazoval znížený Youngov modul pružnosti v ťahu a nižšiu hustotu (Balog et al., 2017).

Grafén použitý ako kompozit alebo povlak na komerčne čistom titáne je biokompatibilný a vykazuje priaznivé účinky na tvorbu buniek a tvorbu biofilmov. Materiály na báze grafénu majú veľký potenciál pre biomedicínske použitie, najmä ak sa použijú ako nanoštruktúrovaný biologický povlak, vďaka svojim vynikajúcim fyzikálnym, chemickým a mechanickým vlastnostiam (Ozcan et al., 2022).

Kompozit titánu s TiB výstužou vznikajú práškovou metalurgiou metódou *in situ*, ktorý má dobrú biokompatibilitu a vynikajúce mechanické vlastnosti pre biomedicínske aplikácie. Pri dentálnej aplikácii vykazovali kompozity a povlaky TiB podobné vlastnosti ako komerčne čistý titán, avšak vykazujú silnejšiu tvorbu biofilmu a nižšiu koróziu ako titán (Otte et al., 2020).

Li et al. (2016) skúmali titánový kompozit vystužený Nb_2O_5 vyrobený práškovou metalurgiou. Titán mal čistotu 99,8 % s veľkosťou častíc približne 45 μm a Nb_2O_5 s čistotou 99,9 % s časticami menšími ako 45 μm . Vytvoril sa kompozit obsahujúci 2 %, 3% a 4% oxidu nióbu. Zmes práškov sa lisovala a následne spekala pri teplote 1000 °C. Takýto kompozit vykazoval vyššiu pevnosť ako čistý titán, vynikajúcu biokompatibilitu a adhéziu buniek. Štúdia preukázala dobré vlastnosti nového materiálu Ti- Nb_2O_5 na biomedicínske účely (Li, et al., 2016).

Kirshna a Suresh (2022) sa zaoberali kompozitným materiálom Ti-5HA a Ti-10HA. Východiskovým materiálom bol čistý titánový prášok s veľkosťou častíc $114 \pm 6,2 \mu\text{m}$ a ako výstuž bol pridaný nano-HA so zložením 5 a 10 hmotn. %. Po mletí sa prášok lisoval a spekal pri teplote 850 °C. Vyrobili sa jemnozrnné kompozity bez obsahu nečistôt. Pri porovnaní s čistým titánom triedy 2 počas XRD analýzy sa zistilo zvýšenie bioaktivity z dôvodu vyšších Ca/P fáz. Tie vo forme HA zostávajú stabilné do teploty 1000 °C. Pri použitom spekaní 850 °C sa stabilita HA potvrdila.

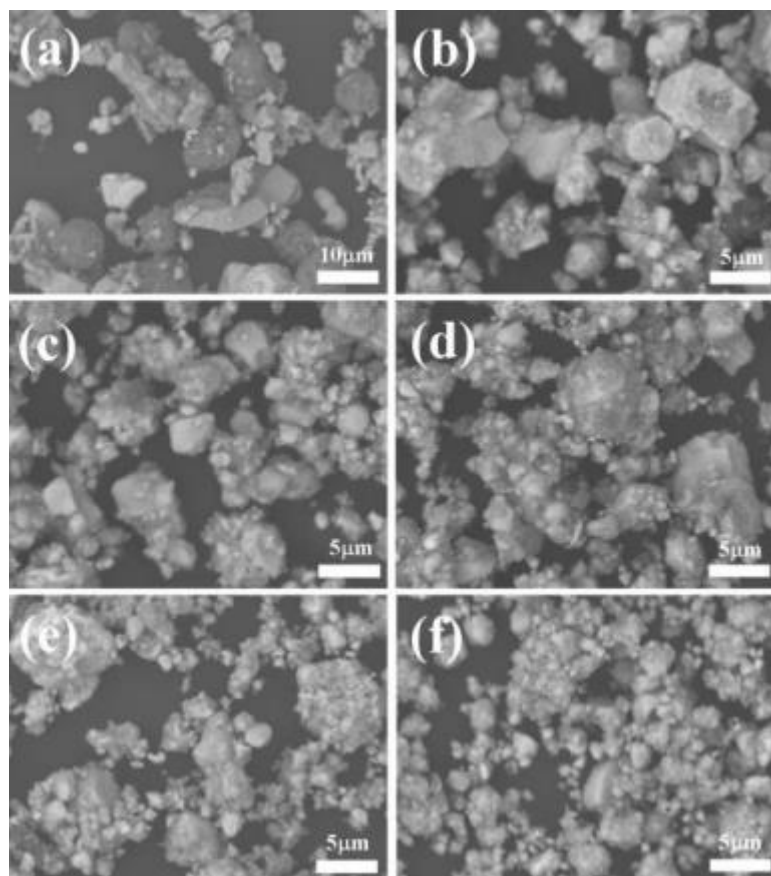
1.3 Bikompatibilné materiály na báze titánu pripravené práškovou metalurgiou

Problémom titánových zliatin je spôsob ich výroby, pretože väčšina zliatin beta titánu obsahuje určité množstvo žiaruvzdorných prvkov s vysokými teplotami tavenia. To má za následok obtiažne tavenie, tuhnutie a vysoké náklady na materiál. Z toho dôvodu nie sú konvenčné metódy spracovania titánu používané. Titán je taktiež reaktívny s kyslíkom a inými atmosférickými plynmi, a preto je nutné použitie vákua alebo inej ochrannej neutrálnej atmosféry. Alternatívou je prášková metalurgia, ktorá je progresívna technológia, ktorou sa lisujú jemné práškové častice do pevného stavu, teda výrobku s konečným tvarom, ktorého požadovaná pevnosť sa dosiahne spekaním. Hlavnou výhodou práškovej metalurgie je efektívne využitie materiálu bez odpadu, presnejšia výroba a možnosť upravovať jednotlivé kroky spracovania výrobku (Oldani, Dominiguez, 2012; Qian, Froes, 2015).

Základné výrobné operácie používané pri práškovej metalurgii sú:

- a) príprava kovového prášku,
- b) lisovanie prášku do finálnej podoby,
- c) spekanie,
- d) dodatočné spracovanie.

Požadovaný prášok sa vyrába chemickým alebo mechanickým spôsobom, pričom pod mechanické spôsoby spadá rozprašovanie tekutého kovu inertným plynom alebo prúdom vzduchu alebo použitie mlynov, ktoré melú nasekaný kov. Podľa doby mletia v guľových, kladivových alebo vírivých mlynoch sa dosiahne rôzna veľkosť finálneho prášku. Na obrázku 3 je znázornený mletý prášok podľa doby mletia. Na obrázku a) je použitý najkratší čas mletia a na f) najdlhší čas (Skotnicová, Kursá, 2013).



Obrázok 3 Doba mletia prášku
a) nízky čas f) vysoký čas (Skotnicová, Kursá, 2013)

Prášok vzniknutý mletím nie je vhodný na zhutňovanie a následné spekanie, ale je potrebné ho roztriediť podľa veľkosti častíc. Preosievaním alebo vzdušným triedením sa dosiahne optimálna hustota a lisovateľnosť prášku.

Z dôvodu okolitých podmienok dochádza k povrchovej oxidácii častíc prášku a musí sa redukovať v peciach na spekanie pri určitej teplote podľa druhu materiálu. Avšak kovy ako hliník, chróm a titán sa nedajú účinne redukovať, preto sa musí vyrábať spôsobom, ktorý zamedzuje kontamináciu kyslíkom.

Do práškov sa pred lisovaním pridávajú rôzne pomocné prísady, ako napríklad mazivá, aby sa znížilo trenie medzi stenami lisovacieho nástroja a časticami prášku. Tieto mazivá musia byť pred spekaním odstránené, z dôvodu znižovania hustoty prášku a zabráňovaniu vzniku kovových spojov. Po odstránení mazív sa pridáva do prášku spojivo.

Lisovanie je možné rozdeliť na lisovanie pomocou statického alebo dynamického tlaku alebo beztlakové zhutňovanie. Porovnanie týchto metód je uvedené v tabuľke 4 (Skotnicová, Kursá, 2013).

Tabuľka 4 Porovnanie práškových častíc pri lisovaní s tlakom a bez tlaku (Kříž, 2009)

Beztlakové formovanie	Formovanie s tlakom
Uloženie častíc v dôsledku gravitačných síl je voľné	Uloženie častíc je tesnejšie v dôsledku pôsobenia tlaku
Častice si zachovávajú svoj tvar	Plošný dotyk častíc, ktorý závisí od veľkosti použitého tlaku
Rozloženie teploty medzi časticami je rovnovážne	Aj pri lisovaní za studena dochádza v mieste kontaktu častíc k lokálnemu zvýšeniu teploty
Kryštalická mriežka častíc obsahuje pôvodné poruchy	V dôsledku plastickej deformácie dochádza vo vnútri častíc k zvýšenej hustote dislokácií
Hustota je nízka	Hustota sa zvyšuje od lisovacieho tlaku
Tvar pórov závisí na morfológií častíc	Tvar pórov závisí od spôsobu formovania a pôsobiaceho tlaku

Spekanie je proces, počas ktorého sa materiál mení z disperzného (práškového) stavu do kompaktného stavu bez toho, aby sa dosiahla teplota tavenia. Spekanie môže prebiehať pri jednozložkových systémoch (jeden materiál), ktorého spekanie prebieha pri teplote 0,6 až 0,75 teploty tavenia spekaného materiálu alebo pri viaczložkových systémoch (zmes práškov), ktorých teplota spekania je všeobecne pri teplotách približná teplote tavenia zložky s najnižšou teplotou tavenia alebo o niečo vyššou (Skotnicová, Kursá, 2013).

Materiály na báze titánu vyrobené práškovou metalurgiou sa pripravujú pomocou prášku čistého titánu a legujúcich prísad alebo predlegovaného titánu a legujúcich prísad, prípadne sa použije prášok zo zliatiny so zodpovedajúcim chemickým zložením. Titánové prášky sa lisujú za studena v matrici alebo izostatickým lisovaním. Spekanie prebieha vo vysokom vákuu, aby neprišlo ku kontaminácii s kyslíkom, pri teplote 1100 až 1300 °C, avšak ak je potrebný lisovať horšie lisovateľné legované prášky, používa sa teplota 900 až 950 °C.

Pevnosť v ťahu a medza klzu spekaných titánových práškov je rovnaká alebo lepšia oproti valcovaným alebo kovaným materiálom, avšak tvárnosť je horšia (Skotnicová, Kursá, 2013).

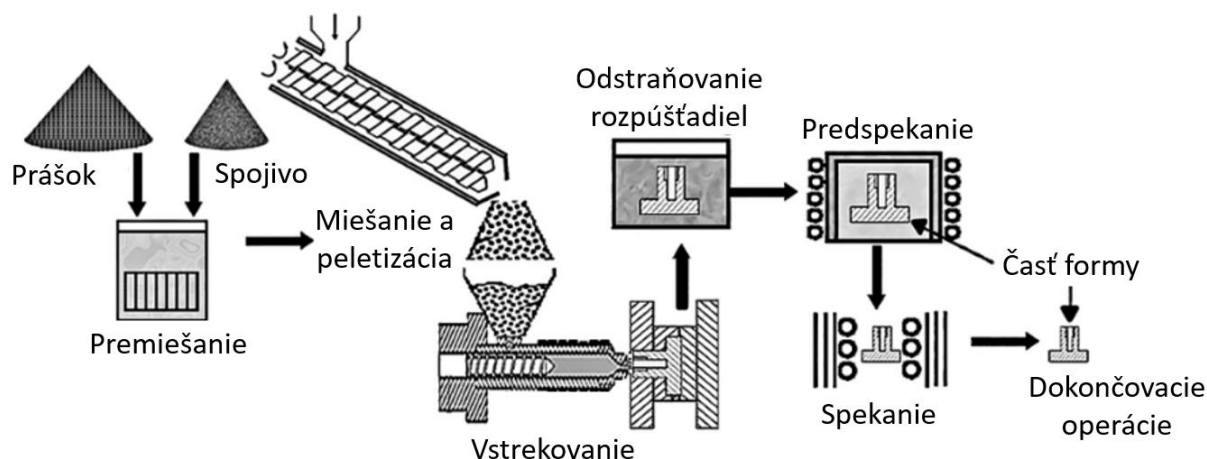
Z dôvodu vysokej chemickej reaktivity titánu je najvhodnejším procesom na spracovanie titánového kompozitu prášková metalurgia metódami *ex situ* a *in situ*. V metóde *ex situ* sa výstuž pridáva do prášku matrice, premieša sa a speká. Na tento proces sa

používajú komerčne dostupné keramiky ako napríklad TiC, TiB, SiC a ZrC. Nevýhodou môže byť rozdielny koeficient tepelnej rozťažnosti medzi matricou a výstužou (Sundaram 2022, Arevalo, 2017).

Metódou *in situ* sa výstuž nesyntetizuje pred pridaním do matrice ako v prípade *ex situ*, ale syntetizuje sa v matrici počas výroby kompozitu. Použitím tejto metódy vzniká vysoká reaktivita medzi titánovou matricou a výstužou (Si₃N₄, TiB₂ a B₄C). Z toho dôvodu je metóda *in situ* najprospešnejšou v práškovej metalurgii na výrobu titánových kompozitov (Sundaram 2022, Arevalo, 2017).

Autor Ciuccio a kol. (2014) skúmali vzorku z komerčne čistého titánového prášku získaného procesom hydride-dehydride s priemernou pórovitosťou jednoosovým lisovaním a vákuovým spekaním pre vyhodnotenie korózných vlastností spekaného titánu. Titánový prášok mal priemernú veľkosť častíc 50 µm a bol lisovaný vo valcovej forme s priemerom 8,5 mm a spekaný vo vákuu s rýchlosťou ohrevu 10 °C.min⁻¹, až pokiaľ nebola dosiahnutá teplota 1150 °C. Na tejto teplote bola vzorka jednu hodinu a ochladzovala sa vo vákuu. Pórovitosť vzorky bola 17,7 % a veľkosť pórov sa pohybovala od 1 do 30 µm. Boli zistené väčšie veľkosti pórov na povrchu oproti jadru vzorky, čo má za následok lepšie oseointegračné vlastnosti. Častice prášku boli hranaté, čo je nevýhoda, pretože sa znižuje tekutosť prášku. Jednoosové lisovanie sa ukázalo ako prospešné, pričom sa dosiahlo 60,5 % z teoretickej hustoty titánu. Výskum ukázal typické správanie pasívnych kovov, ktoré vykazujú nízku prúdovú hustotu, čo zvyšuje odolnosť proti korózii.

Na obrázku 4 je znázornený proces vstrekovania a spekania kovu. Proces začína premiešaním prášku a spojiva, jeho miešaním a peletizáciou, čiže formovaním do pelety. Miešaná zmes práškov na vstrekuje do formy, v ktorej sa následne odstránia mazivá. Zmes prášku sa predspeká, speká a výsledkom procesu je hotový výrobok, ktorý môže byť dodatočne upravený ďalšími operáciami.



Obrázok 4 Proces vstrekovania a spekania prášku (Froes, Qian, 2018)

Zo získaných informácií je zrejmé, že titán patrí pre kombináciu vlastností k najvhodnejším materiálom určených na výrobu biokomponentov. Prítomnosťou fáz alfa, beta, alebo alfa + beta je možné prispôbiť vlastnosti materiálu pre podmienky na aké bol určený. Materiál bude potrebovať rozdielne vlastnosti pri použití v dentálnej oblasti, a iné v ortopédií.

Na výrobu titánových biokomponentov sa ukázala ako výhodná metóda prášková metalurgia, ktorá má vysokú presnosť, vzniká menej odpadu a je potrebné vnesenie menšieho množstva energie. Výhodou pri biokomponentoch je aj regulovaná tvorba pórovitosti, ktorá pomôže k správne fungovaniu a oseointegrácii biokomponentu.

2 INTEGRITA LASEROM MODIFIKOVANÝCH POVRCHOV Z POHLADU BIOMEDICÍNSKÝCH VLASTNOSTÍ

Integrita povrchu biokomponentov je súbor povrchových a podpovrchových vlastností, ktorými biomateriály disponujú. Biokomponenty sa vyrábajú a povrchovo upravujú rôznymi spôsobmi a každá povrchová úprava zanechá na komponente svoj charakteristický odtlačok, ktorý sa nazýva integrita povrchu. Integrita povrchu predstavuje komplexné hodnotenie povrchu a vplyv povrchu na správne fungovanie biokomponentu. Biokomponent musí vyhovovať klinickým požiadavkám z hľadiska mechanických, tepelných, elektrických aj chemických vlastností, ktoré sú ovplyvnené spôsobom výroby a povrchovej úpravy. (Lebon, Tapie, 2022).

V oblasti zubných implantátov sa integrita povrchu rozdeľuje na povrchové vlastnosti (drsnosť a zmáčavosť) a podpovrchové vlastnosti (pórovitosť, mikroštruktúra, vnútorné napätie a mikrotvrdosť) (Lebon, Tapie, 2021).

Povrchová úprava sa bežne vykonáva na biomateriáloch s cieľom modifikovať povrch, aby nadobudol požadované vlastnosti. Povrchová úprava zahŕňa metódy, ktoré pridávajú materiál alebo ho odoberajú. Metódy, ktoré materiál pridávajú sa nazývajú povlakovacie metódy. Sú to napríklad plazmové striekanie, povlakovanie (PVD alebo CVD), anodická oxidácia a iné. Metódy založené na úbere materiálu z povrchu, tzv. subtraktívne metódy zahŕňajú obrábanie abrazívnym lúčom, chemické obrábanie a laserové mikroobrábanie (Jemat et al., 2015).

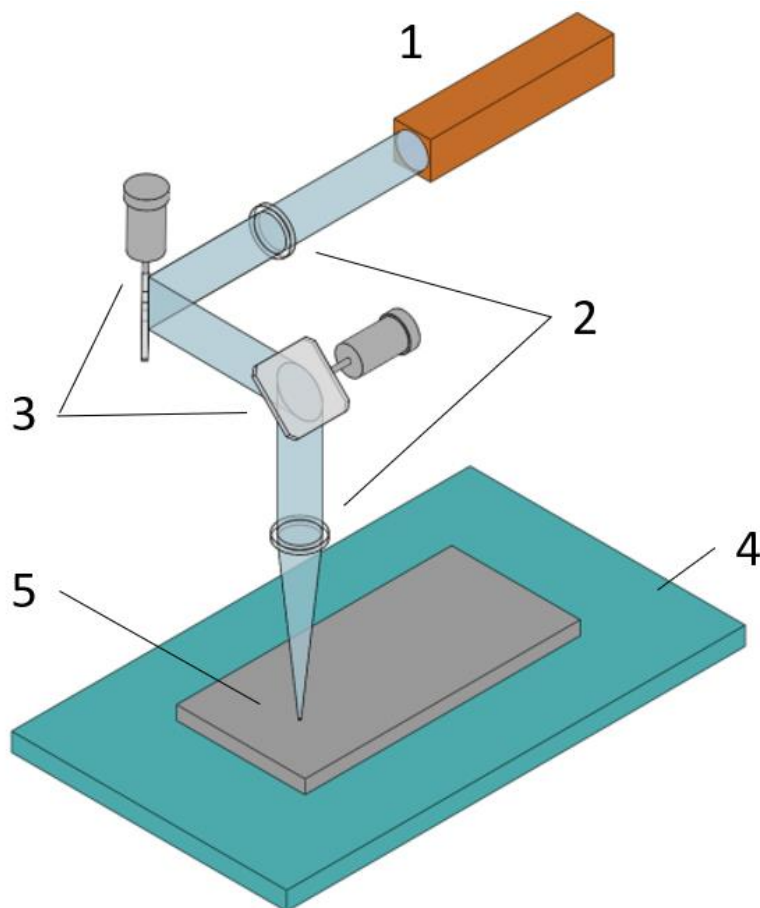
V medicíne sa povrchová úprava používa na úpravu topografie povrchu a povrchovej energie, ktoré zlepšujú bioaktivitu a oseointegráciu. Biomateriály môžu vykazovať aj určitú úroveň korózie a opotrebenia. Úlohou povrchovej úpravy je zlepšiť vlastnosti biomateriálu a iné nežiaduce vlastnosti minimalizovať (Vilar, 2010).

Dôležitú úlohu na dosiahnutie dobrej interakcie tkaniva s biomateriálom zohráva drsnosť povrchu. Zvýšením drsnosti povrchu sa zväčší plocha povrchu biomateriálu, na ktorej sa môže zachytiť väčšie množstvo buniek, a tým sa zlepší oseointegrácia (Jemat et al. 2015). Povrchovou úpravou sa zabráni aj nežiaducim reakciám tela, ktorého prirodzenou reakciou je bránenie sa proti cudziemu telesu (Vilar, 2010).

V súčasnosti sa do popredia dostáva laserová povrchová úprava, ktorá je vhodná na široké spektrum materiálov a možnosti úpravy veľkých aj malých plôch, čím sa umožní

presné prispôsobenie povrchových vlastností podľa požiadaviek. Vysokovýkonné lasery otvorili nové možnosti využitia povrchovej úpravy so značným technickým aj ekonomickým dopadom. Laser sa môže používať na povrchové tavenie povrchu, ale aj na legovanie povrchu biomateriálu (Vilar, 2010).

Laserový zväzok vychádza zo zdroja (obr. 5 , poz. 1), prechádza šošovkami (poz. 2) a otáčacími zrkadlami (poz. 3), ktoré umožňujú pohybovať laserovým zväzkom po povrchu materiálu (poz. 5) umiestneného na stole stroja (poz. 4).



*Obrázok 5 Schéma laserovej úpravy povrchu
1 – zdroj žiarenia, 2 – šošovky, 3 – otáčacie zrkadlá, 4 – stôl, 5 - materiál*

Žiarenie laserového zväzku je absorbované pri dopade na povrch a mení sa na teplo. Toto teplo sa v plytkej povrchovej vrstve prenáša vedením do väčšej hĺbky materiálu, ako je charakteristická hĺbka absorpcie žiarenia. Po skončení žiarenia sa materiál ochladí prenosom tepla do objemu materiálu. Tieto tepelné cykly môžu viesť k fázovým transformáciám, ktoré závisia od materiálu, maximálnej teploty a rýchlosti ohrevu a ochladzovania povrchu. Účinok laserového zväzku závisí najmä od hustoty výkonu a času interakcie laser/materiál (Vilar, 2010).

Pri laserovom povrchovom tavení sa povrch materiálu taví laserovým zväzkom, ktorý sa pohybuje po určitej dráhe konštantnou rýchlosťou. Po skončení žiarenia sa povrch ochladí a stuhne. Dráhy sa musia čiastočne prekrývať, aby bolo zabezpečené veľké pokrytie povrchu. Pri laserovom legovaní sa postupuje rovnako ako pri laserovom tavení, avšak legujúcim materiálom je tenká vrstva v podobe pasty umiestnená na povrchu materiálu, ktorá vplyvom lasera ovplyvní do určitej hĺbky povrch skúmaného materiálu (Vilar, 2010).

V posledných desaťročiach je skúmaná najmä ablácia titánových povrchov femtosekundovým laserom (FSL), pretože umožňuje vysokú presnosť, spoľahlivosť procesu a hlavne kontrolu požadovaného vzoru na povrchu materiálu. V závislosti od parametrov laserového zväzku, je možné navrhnuť širokú škálu mikro a nano štruktúr, ako napríklad rôzne vlnky, stĺpce, jamky alebo výstupky (Beltrán et al., 2022). Liang et al. (2013) vytvorili vzorce na povrchu titánu, pričom v porovnaní s čistým titánom a pieskovaným titánom bola dosiahnutá rýchlejšia bunková integrácia. Mikro drážkovaním materiálu Ti-6Al-4V je možné zlepšiť bunkovú adhéziu a tiež dosiahnuť kontaktný uhol povrchu podobný kosti.

2.1 Povrchové vlastnosti biokomponentov

Medzi základné skúmané vlastnosti povrchu biomateriálov patrí drsnosť povrchu, zmáčavosť povrchu, zmena chemického zloženia a tribologické vlastnosti (Sypniewska, Szkodo, 2022).

2.1.1 Drsnosť a zmáčavosť povrchu

Drsnosť a zmáčavosť povrchu ovplyvňujú oseointegráciu a biokompatibilitu biokomponentov. Okrem drsnosti závisí od oseointegrácie aj textúra povrchu, ktorá v porovnaní s hladkým povrchom vykazuje väčšiu integráciu implantátu s kosťou, pričom podporuje vrastanie tkaniva. Zvýšením drsnosti sa dosiahne väčšia plocha, ktorá má pozitívny vplyv na bunkovú adhéziu počas oseointegrácie biokomponentu s tkanivom. Pri nízkej drsnosti je plocha povrchu menšia a rýchlosť oseointegrácie sa výrazne zníži. Cieľom textúr povrchu implantátu je zvýšiť rast kosti na jeho povrchu. Povrch implantátu sa podľa povrchu môže rozdeliť na makro, mikro a nano topografiu. Makrotopografia predstavuje drsnosť povrchu v rozmedzí milimetrov až mikrometrov, spravidla viac ako 10 μm . Zahŕňa priamu súvislosť s geometriou implantátu. Mikrotopografia je drsnosť implantátu 1 až 10 μm , pričom priamo vplýva na oseointegráciu a zvyšuje tvorbu kosti pre dosiahnutie väčšej plochy medzi kosťou a implantátom. Nanotopografia zahŕňa drsnosť pod 1 μm a vplýva na

absorpciu proteínov a adhéziu buniek a vrastanie kosti. Drsnosť na povrchu implantátu možno meniť pridávaním materiálu (povlakovaním) alebo odoberaním (subtraktívne metódy). Medzi metódy s pridávaním materiálu patrí plazmové striekanie, fyzikálny spôsob povlakovania (PVD), chemický spôsob povlakovania (CVD) a anodická oxidácia a medzi subtraktívne metódy patrí obrábanie abrazívnym lúčom, chemické obrábanie alebo obrábanie laserovým lúčom. Niektoré spomínané metódy okrem zmien v topografii povrchu vytvárajú aj sterilné povrchy na implantáte (Alla et al., 2011; Sypniewska, Szkodo, 2022).

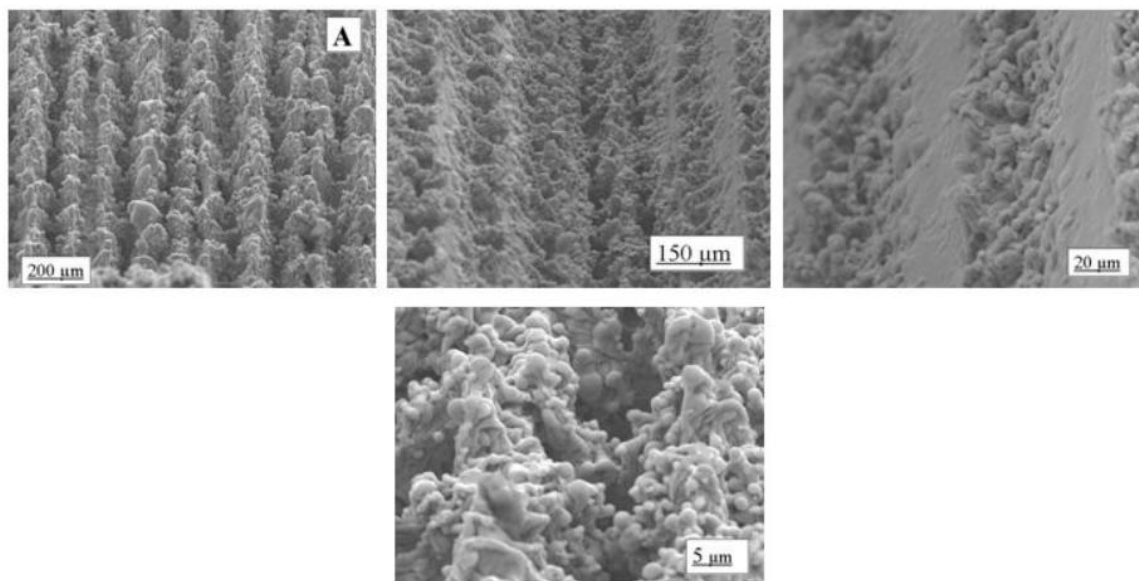
V závislosti od použitia biokomponentu sa líši aj jeho drsnosť povrchu. Použitie implantátu na srdcovú chlopňu alebo umelé srdce vyrobené z titánu si vyžaduje nízku drsnosť, aby sa krvné bunky nezhluchovali na povrchu a nevytvárali blokády, čím by zabraňovali prietoku krvi. Pri zubných implantátoch je však požadovaný vysoký stupeň drsnosti, pre rýchlejší proces oseointegrácie. Niektoré štúdie vykazujú, že použitie lasera je nevyhnutné na povrchovú úpravu náhrady bedrového kĺbu (obr.1), na ktorom musí mať femorálny komponent a acetabulárny komponent vyššiu drsnosť na rýchlejšie prichytávanie buniek a femorálna hlavica menšiu drsnosť, aby sa minimalizovalo opotrebenie (Sypniewska, Szkodo, 2022).

Meranými parametrami drsnosti biokomponentov sú stredná aritmetická odchýlka drsnosti (R_a), šikmosť (R_{sk}), špicatosť (R_{ku}) a materiálový pomer profilu (R_{mr}). Parameter R_{ku} popisuje mieru špicatosti hustoty rozdelenia odchýlok profilu na meranej dĺžke. A keďže modul pružnosti biomateriálu je vyšší ako modul pružnosti kosti, tak v kosti budú vznikať napätia v blízkosti výstupkov drsnosti biomateriálu. Čím budú výstupky špicatejšie, tým vyššie napätie sa bude nachádzať v kosti, vplyvom čoho bude vznikať resorpcia kosti. Parameter R_{sk} slúži na hodnotenie miery asymetrie hustoty rozdelenia odchýlok profilu. To znamená, že dva povrchy zrkadlovo otočené budú mať rovnaké hodnoty drsnosti R_a , ale zároveň sa bude povrch správať rozdielne (Hansson, Hansson 2010). Ako uvádza Šugár et al. (2021), povrch s pozitívnym R_{sk} je poréznejší, zatiaľ čo povrch s negatívnym R_{sk} je drsnejší. Keď nie sú v meraní drsnosti povrchu rozdiely v parametroch R_a , tak parametre R_{sk} a R_{ku} môžu určité rozdiely odhaliť, pričom práve posledné dva spomenuté parametre sú v procese oseointegrácie na bunkovej úrovni významnejšie ako R_a . Ešte lepšie zhodnotenie povrchov sa dá dosiahnuť plošným parametrom drsnosti S_{ku} .

Stredná aritmetická odchýlka drsnosti povrchu by mohla umožniť kontrolu zmačavosti, a teda zvýšiť hydrofilitu alebo hydrofóbnosť skúmaného povrchu. Touto kontrolou by sa mohlo zabrániť prichyteniu baktérií a tvorbe biofilmov (Beltrán et al., 2022).

V štúdií Šugár et al. (2019) sa zaoberali experimentálnym štúdiom mikroobrábania laserovým zväzkom titánového materiálu vyrobeného práškovou metalurgiou. Použila sa energia laserového pulzu v rozsahu 0,2 – 1 mJ s prírastkom 0,2 mJ, pulzná frekvencia bola 20 kHz, rýchlosť skenovania 100 mm.s^{-1} a priemer lasera $50 \text{ }\mu\text{m}$. Použitím najnižšej energie laserového pulzu (0,2 mJ) sa dosiahla drsnosť $R_a = 2,18 \text{ }\mu\text{m}$ a $R_z = 14,80 \text{ }\mu\text{m}$. Pri najvyššej energii (1 mJ) bola získaná drsnosť $R_a = 11,70 \text{ }\mu\text{m}$ a $R_z = 70,16 \text{ }\mu\text{m}$.

Šugár et al. (2021) na rovnakom zariadení skúmali povrch titánového grafitového kompozitu s použitím laserového zväzku s dĺžkou pulzu 120 ns, priemerom lasera $50 \text{ }\mu\text{m}$, pričom ako ochranný plyn sa použil argón. Skúmali sa dve vzorky s rozdielnymi parametrami rýchlosti skenovania (2000 a 1000 mm.s^{-1}), pulznou frekvenciou (20 a 100 kHz) a energiou (0,5 a 5 mJ). Výsledkom bola zistená drsnosť $R_a = 2,95 \text{ }\mu\text{m}$ pre prvú vzorku a $R_a = 2,85 \text{ }\mu\text{m}$ pre druhú vzorku. Na obrázku 6 je vidieť priblížený povrch po laserovej úprave.



Obrázok 6 Znázornenie laserovej povrchovej úpravy z hľadiska drsnosti (Elias, 2011)

Lawrance et al. (2005) použili Nd:YAG na materiál Ti-6Al-4V s drsnosťou povrchu $0,52 \text{ }\mu\text{m}$, pričom s výkonom 200 W, priemerom lasera 3,5 mm a rýchlosťou skenovania 20 mm.s^{-1} sa dosiahlo zníženie drsnosti na $R_a = 0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Zwahr et al. (2018) vytvárali na zliatine titánu kráterovú štruktúru s pulzmi 100 a 200 ns, pričom sa dosiahla drsnosť $R_a = 4,1$ a $2,6 \text{ }\mu\text{m}$ v závislosti od pulzu a energie lasera. Drsnosť povrchu S_a referenčnej plochy bola $0,4 \text{ }\mu\text{m}$, ktorá zostala nezmenená pri oboch trvaniach pulzu.

Cunha et al. (2015) skúmali adhéziu a tvorbu biofilmov na povrchu titánových zliatin upravenom femtosekundovým laserom v porovnaní s lešteným povrchom. Drsnosť povrchu Ra sa dosiahla 0,3 až 0,1 μm , pričom bola nižšia aj adhézia buniek, oproti lešteným povrchom s drsnosťou Ra = 30 nm. Skúmaním zmáčavosti povrchu sa zistilo, že laserom modifikované plochy mali výrazne vyššiu hydrofilnosť. V štúdií Dou et al. (2020) bol laserovo modifikovaný povrch Ti-6Al-4V a pozorovala sa zmena zmáčavosti po dobu 155 dní. Prebehlo viacero meraní so zmenou energie a rýchlosti skenovania. Vo všetkých prípadoch sa postupne z hydrofilného povrchu stal hydrofóbny, len pri parametroch 0,79 J/cm² a 50 mm/min zotrval povrch hydrofilný aj po dobu 155 dní.

Viacero štúdií potvrdilo, že zvyšovaním výkonu lasera, bez ohľadu na typ lasera, sa zvyšovala drsnosť povrchu (Sypniewska, Szkodo, 2022).

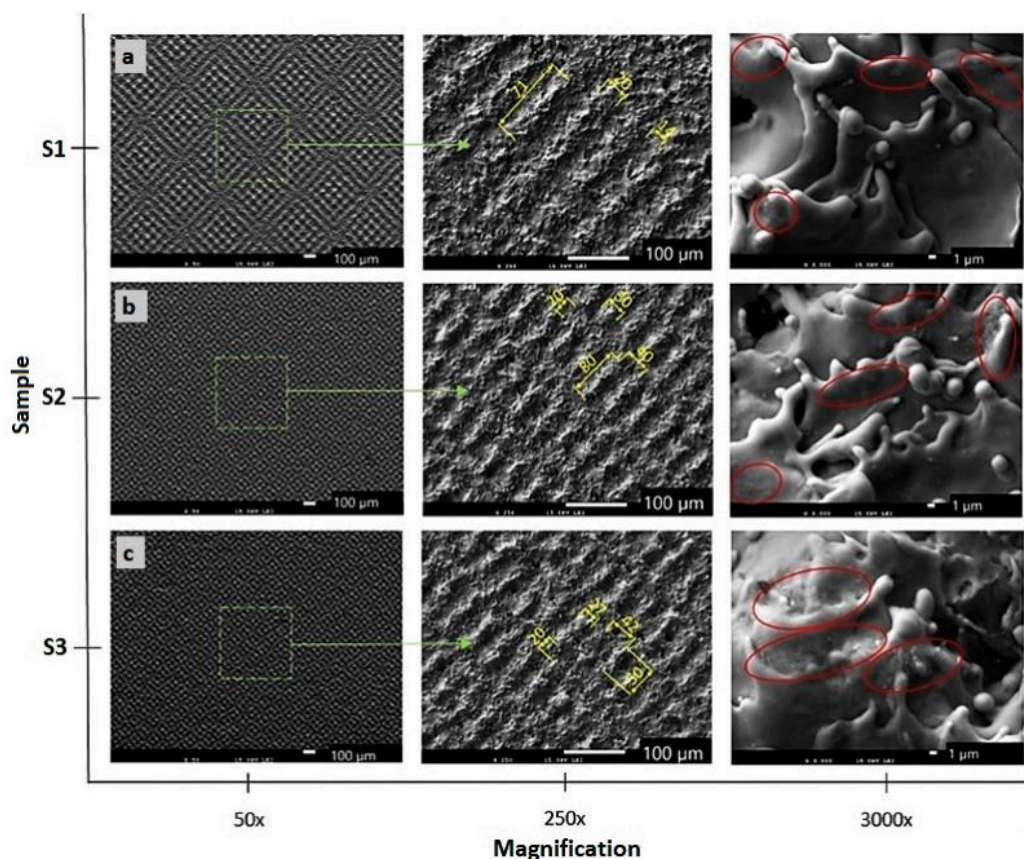
Veľa štúdií skúmalo drsnosť povrchu implantátov, ktorá by bola ideálna, avšak takáto hodnota doposiaľ nájdená nebola. Drsnosť povrchu závisí hlavne od veľkosti bunky, napríklad pre osteoblasty je drsnosť približne Ra = 1 – 2 μm . Takáto hodnota sa považuje za nevyhnutnú pre dlhodobé správne fungovanie implantátu (Šugár et al., 2020).

2.1.2 Chemické zloženie

Ionin et al. (2013) sa zaoberali modifikáciou titánového povrchu femtosekundovým laserom na vytvorenie mikroštruktúrovanej povrchovej vrstvy hydroxyapatitu. Chemickou analýzou sa zistilo, že použitie vyššej energie a nižšej rýchlosti je priaznivejšie na povlakovanie povrchu titánu hydroxyapatitom, bez zoslabenia vrstvy hydroxyapatitu. Vyšší výkon zabezpečí hlbší a priľnavejší povrch, zatiaľ čo nižšia rýchlosť ovplyvní nižšie rozfukovanie HA prášku.

Povrch titánových zliatin Ti-35Nb-10Ta a Ti-30Nb-4Sn skúmal Rossi et al. (2021) s modifikáciami lasera A (výkon 1000 W, rýchlosť 6,7 mm.s⁻¹) a B (výkon 1500 W, rýchlosť 10 mm.s⁻¹), s použitím energie 75 J.mm⁻². Podiel beta fázy sa v oboch prípadoch znížil voči alfe. V prvej spomínanej zliatine sa zvýšil Youngov modul v ťahu a znížila sa tvrdosť pri použití modifikácie A, zatiaľ čo pri B neboli ovplyvnené mechanické vlastnosti. Pri druhej zliatine sa znížil pri A parametroch Youngov modul v porovnaní so základným materiálom. Pri zvýšení výkonu a rýchlosti lasera boli zrná menšie, menej homogénne a predĺžené. Pri nižšom výkone sa zrná zväčšili. Šugár et al. (2021) použil dve modifikácie lasera na titánový kompozit, ktorého povrchy boli skúmané disperznou röntgenovou spektrometriou (EDS). Na všetkých skúmaných povrchoch sa zvyšoval obsah kyslíka so zvyšujúcim sa množstvom celkovej energie odovzdanej materiálu. Pri skúmaní povrchovej laserovej úpravy titánu

Šugár et al. (2019) vykonali analýzu povrchu, pri ktorej sa zistil so zvyšujúcou sa energiou laserového zväzku zvýšený obsah kyslíka pochádzajúceho z okolitej atmosféry. Na povrchu bol zistený len oxid TiO , pričom jeho hrúbka bola veľmi tenká a ťažko zistiteľná. Pri žiadnej vzorke nebola zistená najstabilnejšia forma oxidu TiO_2 . Rovnaké výsledky dosiahol Šugár et al. (2020) pri laserovej povrchovej úprave titánového kompozitu. So zvyšujúcou energiou sa zvyšoval aj obsah kyslíka, pričom najmenší obsah bol v pôvodnom neupravenom materiáli. Forma oxidu TiO_2 bola zistená len bez použitia ochrannnej argónovej atmosféry. TiO_2 sa môže vyskytovať v amorfnej štruktúre, ktorá vznikla veľmi rýchlym ochladzovaním kovu. SEM analýza je znázornená na obrázku 7 so zvýraznenými oblasťami obsahujúcimi oxidy. Ludrovcová et al. (2020) skúmali vplyv atmosfér vzduchu a argónu na grafitovom titánovom kompozite. Vplyvom argónovej atmosféry sa vždy množstvo kyslíka na povrchu znížilo a vznikali oxidy TiO a Ti_2O_3 . Pri vzdušnej atmosfére vznikali oxidy TiO , TiO_2 a Ti_2O_3 . Na základe dosiahnutých výsledkov je zrejmé, že obsah kyslíka sa dá upraviť parametrami laserového procesu, ako aj použitou atmosférou.



Obrázok 7 SEM analýza laserovo obrobeneho povrchu (Šugár et al., 2020)

2.1.3 Tribologické vlastnosti

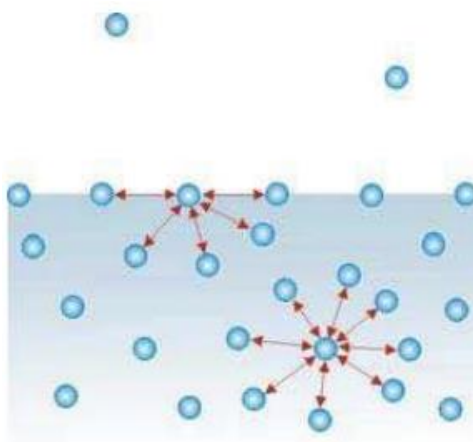
Titán a jeho zliatiny sú známe taktiež aj svojimi nižšími tribologickými vlastnosťami ako napr. odolnosť voči opotrebeniu a vysoký koeficient trenia. Tieto vlastnosti sú dôležité predovšetkým pri pohyblivých komponentoch ako napr. kĺby a pri zubných komponentoch sú tribologické vlastnosti zanedbateľné. V závislosti od typu zliatiny, alfa, beta, alebo alfa + beta, sú rozdiely v odolnosti voči opotrebeniu titánových zliatin, pričom priamym vplyvom tvrdosti materiálu je uvádzaná odolnosť voči opotrebeniu. Jiang et. al (2000) zlepšili povrchovú vrstvu proti opotrebeniu laserovou povrchovou úpravou legovaním plynným dusíkom v dusíkovej atmosfére. Zlepšenie bolo 1,7 násobne lepšie oproti pôvodnému materiálu.

Medzi základné vlastnosti skúmania integrity patrí drsnosť povrchu, ktorej požiadavky sa líšia podľa umiestnenia komponentu v tele. Zistilo sa, že bez ohľadu na druh laserového žiarenia sa zvýšením výkonu zvyšuje drsnosť povrchu. Nie je určená presná požadovaná drsnosť povrchu biokomponentov, avšak za nevyhnutnú sa považuje $R_a = 1 - 2 \mu\text{m}$. V prípade skúmania zmáčavosti povrchu metódou sediacej kvapky laserom modifikovaný povrch sa zvyšuje hydrofilnosť, ktorá sa postupom času znižuje a z hydrofilného povrchu sa stane hydrofóbny. Parametrami lasera sa dá ovplyvniť aj prítomnosť kyslíka na povrchu titánových komponentov, ktorá rastie so zvyšujúcou sa energiou pri vzdušnej atmosfére, ale znižuje sa pri argónovej, pričom vzniká aj rozdielny typ oxidov podľa druhu použitej atmosféry.

3 POVRCHOVÁ ENERGIA A JEJ HODNOTENIE

Atómy tvoriace pevné a kvapalné látky sú ovplyvňované rôznymi medzimolekulovými silami, ktoré vo vnútri látok vytvárajú energeticky najvýhodnejšie súdržné väzby. V prípade tuhých látok sú to prevažne väzby chemické a v prípade kvapalín fyzikálne, ktoré vznikajú príťažlivými medzimolekulárnymi silami (Korenec 2013). Vo vnútri kvapaliny sú atómy stabilné a majú vyvážené množstvo väzieb – výslednica síl je nulová (obr. 8). Avšak v blízkosti fázového rozhrania kvapalina/vzduch, je výslednica síl nenulová a smeruje dovnútra prostredia, ktoré má vyššiu medzimolekulárnu energiu (Korenec, 2013; Sponner, 2010).

Na povrchu kvapalín sa vytvára vrstva molekúl, ktorá pružne pokrýva kvapalinu, aby bol dosiahnutý čo najmenší obsah povrchu. To je dôvod prečo hladina kvapaliny v nádobe v gravitačnom poli dosahuje tvar rovnej plochy, pretože akýkoľvek iný tvar hladiny by zväčšoval celkový povrch kvapaliny. Keby nepôsobili na kvapalinu vonkajšie sily, alebo len veľmi malé, tak by mala tvar gule (kvapky tvoriace hmlu) (Korenec, 2013; Sedlák, 2012).



Obrázok 8 Sily medzi molekulami (Korenec, 2013)

Problematika povrchovej energie má veľký potenciál v rôznych odvetviach. Povrchová energia ovplyvňuje zmáčavosť a adhéziu povrchu. Môže sa jednať o hydrofilné alebo hydrofóbne povrchy. Hydrofilné povrchy sú také, pri ktorých kvapka kvapaliny nedrží tvar gule a lepšie priľne k povrchu. Hydrofóbny povrch je presný opak, nepriľne k povrchu, pre veľké sily pôsobiace vo vnútri kvapky. Znížením povrchovej energie čelného skla automobilu počas dažďa sa zabráni priľnutiu kvapky ku sklu, ale vytvoria sa malé kvapky,

ktoré prúdiaci vzduch odstráni a zvýši sa bezpečnosť jazdy. Presným opakom môže byť aj hydrofilný povrch spätných zrkadiel, na ktorom sa kvapka príľne a vytvorí tenkú priehľadnú vrstvu, namiesto vrstvy kvapiek ktoré zabraňujú bezpečné použitie (Sedlák, 2012).

3.1 Voľná povrchová energia

Voľná povrchová energia je definovaná ako práca potrebná na zväčšenie plochy vydelená zmenou plochy. Na zväčšenie povrchu musí byť vynaložená určitá sila kvôli pôsobiacemu povrchovému napätiu, pričom sila je pre kvapaliny rovná voľnej povrchovej energii.

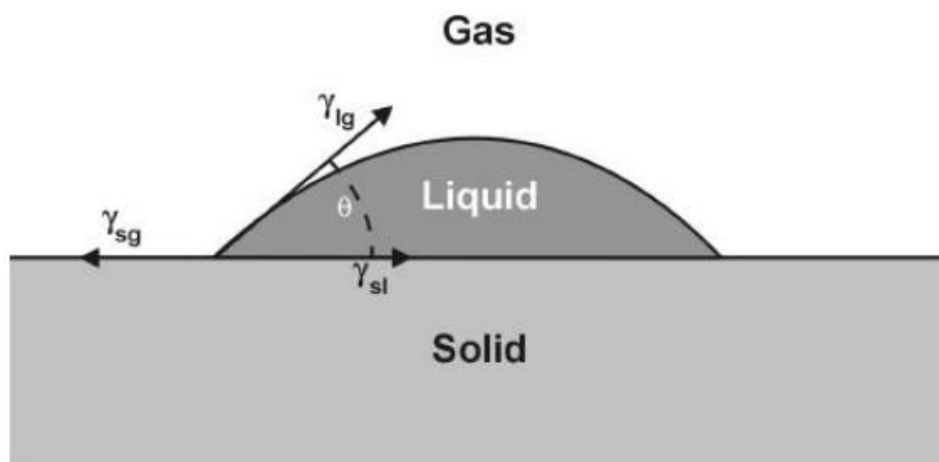
Až na niektoré výnimky platí pravidlo, že čím je vyššie povrchové napätie, tým je lepšia príľnavosť na povrchu. Z fyzikálneho hľadiska sú povrchová energia a povrchové napätie zameniteľné pojmy, ktoré opisujú rovnaký jav s rovnakými jednotkami (Sedlák, 2012).

3.2 Kontaktný uhol

Kontaktný uhol je jednou z mála priamo merateľných vlastností rozhrania pevnej látky, kvapalnej látky a plynnej látky. Na meranie kontaktného uhla zmáčavosti bolo vypracovaných viacero metód, ako napr. meranie uhla na naklonenej doske, Wilhelmyho metóda vyváženej dosky alebo metóda sediacej kvapky (Korenec, 2013).

Kontaktný uhol je hlavnou charakteristikou tvaru kvapky kvapaliny na tuhom povrchu. Mieru príľnavosti povrchu je možné porovnávať pomocou kontaktného uhla θ , ktorý je vymedzený rozhraním tuhé teleso/kvapalina a kvapalina/plyn. Povrch sa pokladá za hydrofilný, ak je kontaktný uhol menší ako 90° . Keď je nameraný uhol viac ako 90° , povrch je hydrofóbny. Ak je kontaktný uhol blízky 0° , hovoríme o super-hydrofilnom povrchu a ak je uhol nad 150° , je super-hydrofóbny (Sedlák, 2012).

Pri kontakte kvapaliny, tuhého materiálu a plynu, má každé rozhranie iné povrchové napätie. Povrchové napätie sa označuje γ s indexami (obr. 9) podľa prítomného rozhrania (s – solid (tuhá látka), l – liquid (kvapalná látka), g – gas (plynná látka)). Každé povrchové napätie pôsobí na rozhranie a definuje uhol θ , pod ktorým sa kvapalina dotýka povrchu, ktorý je známy aj ako kontaktný uhol.



Obrázok 9 Kontaktný uhol (Glover, 2010)



Obrázok 10 Základný vzťah medzi kontaktným uhlom a povrchovou energiou (Spooner, 2010)

3.3 Youngova rovnica

Youngova rovnica opisuje rovnováhu síl medzi povrchovým napätím na rozhraní pevnej, plynnej a kvapalnej fázy. Pri umiestnení kvapky na rovný pevný povrch, môže kvapka zaujať tvar gule alebo priľne k povrchu. Youngova rovnica je aplikovateľná na ideálne hladký povrch, avšak drsnosť povrchu významne ovplyvňuje kontaktný uhol. Vzťah na výpočet je:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lg}} \quad (\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (3.1)$$

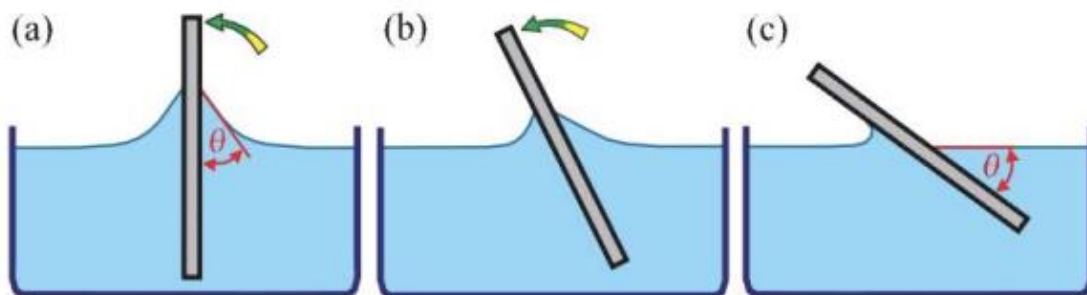
kde γ_{lg} a γ_{sg} sú povrchové energie kvapaliny (liquid) a tuhej fázy (solid) a γ_{sl} je medzifázová energia kvapaliny a tuhej látky.

3.4 Metódy merania kontaktného uhla

Meranie kontaktného uhla je proces, pri ktorom musí byť povrch dôkladne očistený, použitá kvapalina musí byť bez prímiesí a treba zabrániť odparovaniu kvapky a odrazu svetla, ktoré by celé meranie skreslilo. Meranie môže byť statické, pri ktorom je kvapka umiestnená na rovnom povrchu pevnej látky a skúmaná pomocou videokamery, alebo dynamické meranie, pri ktorom sa rovný materiál ponorí do pokusnej kvapaliny a merajú sa sily interakcie na rozhraní skupenstiev (Krásný, 2010).

3.4.1 Meranie kontaktného uhla na nakláňajúcej sa doske

Skúmaná vzorka z pevného materiálu tvaru dosky je ponorená do kvapaliny (obr. 11 a). Ponorená doska sa nakláňa do jednej strany (obr. 11 b) tak dlho, pokiaľ je na jednej strane dosky povrch kvapaliny rovný až do bodu styku dosky s kvapalinou (obr. 11 c). Uhol, ktorý v tom momente zvierá skúmaná vzorka s povrchom kvapaliny, je kontaktný uhol θ (Krásný, 2010).



Obrázok 8 Meranie kontaktného uhla na naklonenej doske (Krásný, 2010)

3.4.2 Meranie kontaktného uhla na zvislej doske

Metóda spočíva v meraní výšky h , do ktorej vystúpi na zvislom povrchu dosky kvapalina, v ktorej je doska vložená. K vyhodnoteniu kontaktného uhla musí byť známa hodnota povrchového napätia v rovnakom fázovom rozhraní. Pre toto meranie platí vzťah:

$$\sin\theta = 1 - \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h^2}{2\gamma} \quad (3.2)$$

kde $\Delta\rho$ je rozdiel hustôt kvapaliny a vrchnej plynnej fázy, θ je kontaktný uhol, h je výška do ktorej vystúpi kvapalina a γ je povrchové medzifázové napätie.

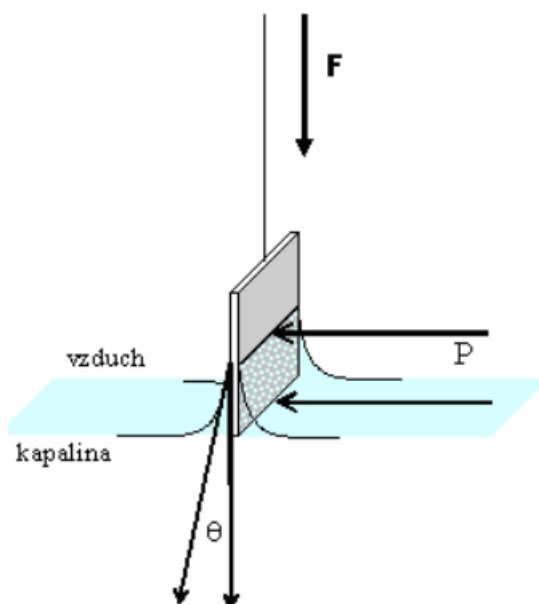
Presnosť tejto metódy je určená presnosťou získania výšky h . K získaniu výšky sa používa katetometer. Táto metóda sa častejšie používa pri meraní teplotnej závislosti kontaktného uhla (Krásný, 2010).

3.4.3 Metóda vyvažovania Wihelmyho doštičky

Pri tejto metóde (obr. 14) je tenká doštička upevnená na váhe a ponorená do kvapaliny. Na oboch stranách doštičky kvapalina priľne k jej povrchu. Základom metódy je meranie sily potrebnej na vyváženie tejto doštičky podľa vzťahu:

$$F = mg + P\gamma\cos\theta - \varphi gV \quad (3.3)$$

kde g je gravitačné zrýchlenie, V je objem kvapaliny, φ je hustota kvapaliny, m je hmotnosť doštičky a P je obvod ponorenej časti doštičky (Korenec, 2013; Krásný, 2010).

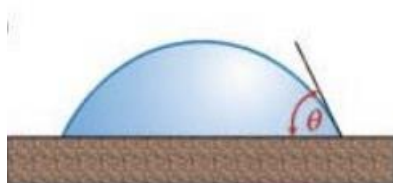


Obrázok 9 Metóda vyvažovania Wihelmyho doštičky (Krásný, 2010)

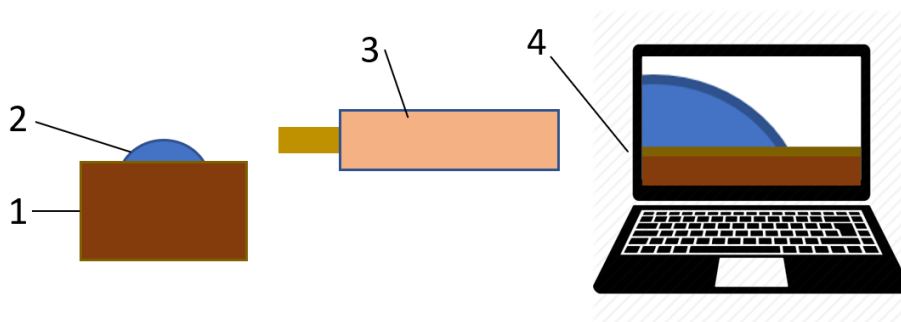
Táto metóda je dynamická metóda, pričom k meraniu dochádza počas pohybu doštičky smerom do kvapaliny, kedy je hodnota kontaktného uhla maximálna. Tento uhol sa nazýva vzostupný (θ_A). Pri pohybe doštičky von z kvapaliny hodnota kontaktného uhla klesá k minimálnej hodnote a nazýva sa zostupný uhol (θ_R). Rozdiel týchto uhlov sa nazýva hysterezia (Krásný, 2010).

3.4.4 Meranie uhla zmáčavosti metódou sediacej kvapky

Meranie kontaktného uhla metódou sediacej kvapky (obr. 12) sa používa na rovné povrchy (obr. 13, poz. 1) vo vodorovnej polohe, na ktoré je umiestnená jedna kvapka (obr. 12 poz. 2) určitého objemu. Kontaktný uhol je v tomto prípade určený pevnou látkou na ktorej je kvapka umiestnená a dotyčnicou sediacej kvapky v mieste kontaktu s povrchom. Vyhodnotenie prebieha z profilu kvapky pomocou kamery (obr. 12 poz. 3) a počítača (obr. 12 poz. 4), na ktorom je detailne zobrazená kvapka (Krásný, 2010).



Obrázok 10 Meranie kontaktného uhla metódou sediacej kvapky (Krásný, 2010)



Obrázok 11 Spôsob vyhodnocovania kontaktného uhla metódou sediacej kvapky
1 - skúmaný materiál, 2 - kvapka, 3 - kamera, 4 - počítač

3.4.4.1 Analýza profilu kvapky

Pomocou profilu kvapky získanej z metódy sediacej kvapky môžeme nepriamo vypočítať kontaktný uhol (obr. 15). Pre správnosť výpočtov by mala byť kvapka tak malá, aby bola odchýlka guľového tvaru čo najmenšia. Pre vzťah na výpočet kontaktného uhla pomocou výšky kvapky h platí:

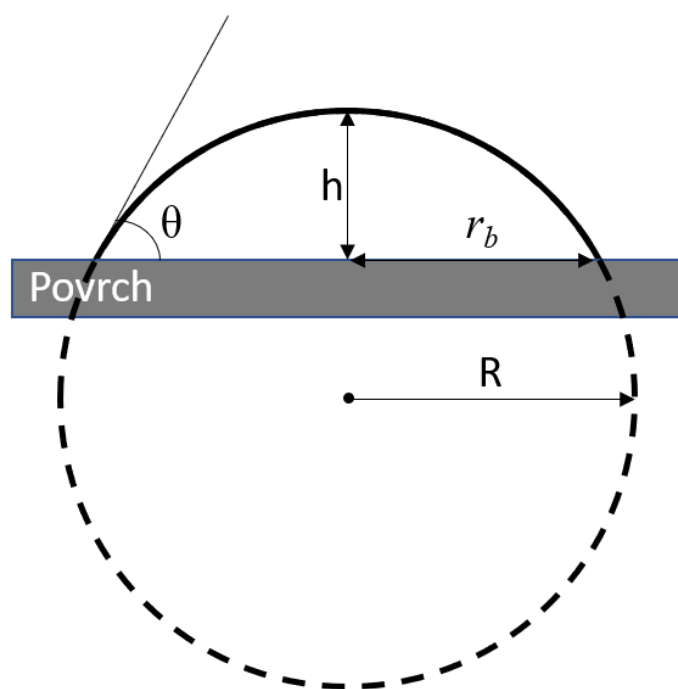
$$h = R(1 - \cos\theta) \quad (3.4)$$

kde R je polomer kvapky. Uhol vieme vypočítať aj vzťahom pomocou polomeru umiestnenej kvapky na povrchu r_b :

$$r_b = R \cdot \sin\theta \quad (3.5)$$

V prípade, že je kvapka veľká, tak hodnoty h a r_b môžu byť vplyvom gravitácie skreslené. Vtedy sa použije vzťah, v ktorom je zadaný polomer r_b a objem kvapky V :

$$\frac{r_b^3}{V} = \frac{3\sin^3\theta}{\pi(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)} \quad (3.6)$$



Obrázok 12 Analýza profilu kvapky

3.5 Metódy vyhodnocovania povrchovej energie

Metódy vyhodnocovania povrchovej energie sa rozdeľujú na priame a nepriame, pričom priame metódy majú obmedzenia a sú použiteľné zväčša len pre pevné látky. Ak poznáme povrchovú energiu použitej kvapaliny, dokážeme vypočítať povrchovú energiu skúmanej pevnej látky s použitím experimentálnych metód, ktoré sú založené na meraní kontaktného uhla zmáčavosti. Na stanovenie povrchovej energie sa používajú nasledovné teórie (Maruniak, 2016).

3.5.1 Zismanova teória

Zismanova teória je jednou z najstarších teórií zaoberajúcej sa voľnou povrchovou energiou. Na základe získaného kontaktného uhla Zisman zostrojil závislosť cosínusu tohto uhla k povrchovej energii kvapaliny γ_l . K výpočtu je potrebné poznať kritické povrchové napätie γ_c získané lineárnou extrapoláciou ($\cos \theta \rightarrow 1$), čo je prípad, kedy kvapalina ideálne zmáča povrch pevnej látky a kontaktný uhol je 0° . Podľa použitej kvapaliny sa líši hodnota kritického povrchového napätia. Potom má rovnica tvar:

$$\cos \theta = 1 + b \cdot (\gamma_c - \gamma_l) \quad (3.7)$$

kde b je konštanta platná pre použitú kvapalinu (Korenec, 2013).

3.5.2 Fowkesova teória

Patrí medzi najpoužívanejšie metódy na výpočet povrchovej energie. Pri kontakte dvoch fáz sa uplatňuje Lifshitz – van der Waalova zložka povrchového napätia na danom rozhraní, ktorá sa skladá z troch síl, a to coulombovými, indukčnými a disperznými silami. Táto teória je založená na predpoklade, že povrchová energia sa skladá z viacerých komponentov (síl), pričom navzájom sa priťahujú len komponenty rovnakého typu. V skutočnosti sa ale povrchová energia skladá hlavne z disperznej zložky γ^d :

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (3.8)$$

Nedostatkom tejto teórie je práve použitie len disperznej zložky, ku ktorej iný autori pridali polárnu zložku γ^p , spolu s ktorou sa táto teória nazýva rozšírená Fowkesova teória a opisuje ju vzťah (Maruniak, 2016; Korec, 2013):

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (3.9)$$

3.5.3 Owens-Wendtova teória

Podľa Owens-Wendtovej teórie je voľná povrchová energia súčtom polárnej a disperznej zložky kvapaliny a tuhého telesa. Táto metóda vychádza z Fowkesovej teórie. K tejto metóde je potrebné použiť dve kvapaliny so známymi disperznými a polárnymi silami, podľa ktorých vieme vypočítať energiu medzifázového rozhrania (Korec, 2013)

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (3.10)$$

3.5.4 Acido-bázická teória

Povrchová energia počítaná acido-bázickou teóriou je tvorená súčtom disperznej LW a acido bázickej AB zložky. Disperzná zložka LW je zároveň γ^d a zložka AB je rovná polárnej zložke γ^p . Táto teória definuje aj elektrónového darcu γ^+ alebo príjemcu γ^- . Kombináciou s Youngovou rovnicou sa dosiahne vzťah (Korenec, 2013):

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (3.11)$$

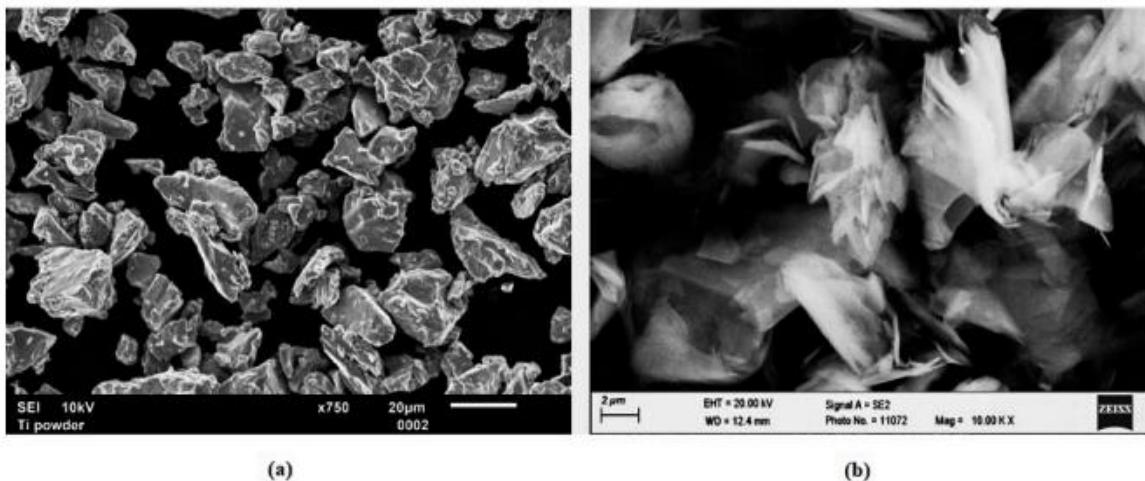
Veľkosť povrchovej energie ovplyvňuje zmáčavosť povrchu a jeho adhéziu a je možné ju merať a vyhodnocovať vyššie uvedenými spôsobmi.

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom praktickej časti diplomovej práce bolo skúmať vplyvy rýchlosti pohybu laserového zväzku pri konštantnej frekvencii a výkone na drsnosť a zmáčavosť povrchu Ti-grafitového kompozitu, vyrobeného práškovou metalurgiou. Výskumom je sledovanie vplyvu rýchlosti pohybu laserového zväzku, a tým aj vplyv celkovej transferovanej energie na vlastnosti obrobenej plochy, determinujúce jej biomedicínske použitie. Na obrobenie povrchu bolo použité zariadenie LASERTEC 80 od firmy DMG MORI. Po vyhotovení plôch na materiáli sa merala drsnosť povrchu zariadením Mitutoyo SJ 210 a zmáčavosť povrchu metódou sediacej kvapky zariadením See System na zistenie kontaktného uhla a ním spojennej povrchovej energie obrobeneho materiálu. Nameranými údajmi sa zisťovali zmeny povrchu pri rôznom vnesení tepla na povrch kompozitu laserovým zväzkom.

4.1 Experimentálny materiál

Experimentálny materiál bol pripravený z titánového prášku metódou hydride dehydride (HDH). Titánový prášok (obr. 13 a) s veľkosťou častíc 32 μm sa zmiešal s 15 obj.% grafitových vločiek (obr. 13 b) veľkosti 16 μm a 99,9 % čistotou. Hustota zmesi bola 4,16 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Obrázok 13 SEM analýza a) HDH Ti prášok b) grafítové vločky (Šugár et al. 2020)

Pripravený prášok bol zhutnený nízкотеплотnou práškovou metalurgickou metódou. Prvým krokom zhutňovania bolo izostatické lisovanie za studena (CIP), s použitím tlaku 200 MPa. Dosiahnutá pórovitosť bola v rozsahu 32 – 40 %. Ďalšie zhutňovanie a spekanie sa

uskutočňovalo metódou horúceho vákuového lisovania (HVP), pri ktorej bol surový výlisok opracovaný a umiestnený do hliníkovej nádoby. Táto nádoba bola vložená do pece lisovacieho zariadenia a bola zohriata vo vákuu na teplotu 450 – 470 °C. Po stabilizácii teploty bol použitý tlak 500 MPa na uzávery nádoby pre zhutnenie vzorky. Po vážení bola hustota vzorky 4,1 až 4,15 g.cm⁻³ a pórovitosť 0 – 2 %.

Z pôvodného materiálu boli narezané vzorky s priemerom 24,4 mm a výškou 4 mm.

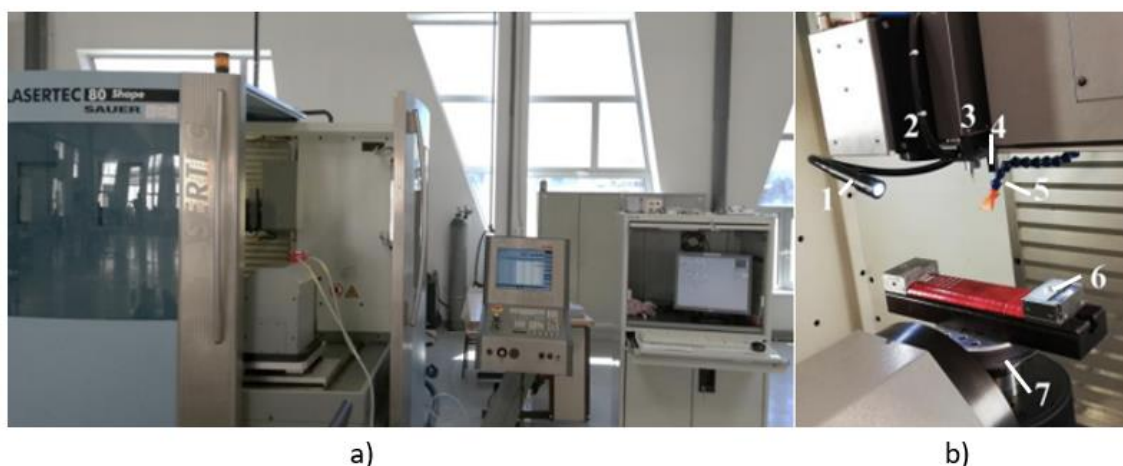
4.2 Príprava a výroba vzorky

Vzorky sa pripravovali elektroerozívnym rezaním na rozmer 5x5 mm s výškou 4 mm. Narezané vzorky boli brúsené brúsnymi papiermi SiC so zrnitosťou P600 a P1200. Ďalej sa očistili liehom a na 15 minút boli umiestnené vo vode a bioetanole v ultrazvukovej čističke. Po čistení sa sušili prúdom vzduchu.

Zariadenie na vytvorenie laserom obrobených plôch bolo obrábacie centrum LASERTEC 80 od firmy DMG MORI vybavené vláknovým laserom s vlnovou dĺžkou 1064 nm, umiestnené v Centre excelentnosti 5-osového obrábania na MTF STU. Zariadenie je vybavené vstavanými lineárnymi pohonmi so zrýchlením 1,2 g a výkonnými momentovými pohonmi pre rotačné osi s vodným chladiacim systémom. Tento model je vybavený CCD kamerou a 3D meracou sondou, vďaka čomu sú nastavovacie časy pomerne krátke. Technické parametre zariadenia sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5 Parametre zariadenia LASERTEC 80 Shape (DMG MORI 2017)

Parametre zariadenia	
Os X	800 mm
Os Y	500 mm
Os Z	700 mm
Veľkosť stola	900 x 600 mm
Max. hmotnosť stola	200 kg
Zrýchlenie	1,2 g
Typ lasera	Nd:YAG
Výkon lasera	100 W
Trvanie pulzu	120 ns
Priemer zväzku	50 µm
Rozsah pulzných frekvencií	20 - 100 kHz
Pulzná energia	0,1 - 1 mJ



Obrázok 14 Obrábacie centrum LASERTEC 80 Shape

a) pohľad zvonka b) časti laserového zariadenia

1- osvetlenie, 2 – výstup skenera, 3 – dotyková sonda, 4 – CCD kamera, 5 – chladenie, 6 – upínací systém, 7 – rotačný pracovný stôl (Šugár, Ludrovcová, 2021)

Boli vyhotovené 3 vzorky podľa rozdielnych parametrov lasera. Atmosféru tvoril pri každej ploche argón s 20 l/min. Podľa tabuľky 6 sa pozoroval vplyv rýchlosti pohybu laserového zväzku na povrch materiálu. Pri každej vyhotovenej vzorke sa použil rovnaký výkon 4 W a frekvencia 20 kHz. Menila sa rýchlosť laserového zväzku o dvojnásobnú hodnotu predošlej hodnoty. Zmenou rýchlosti sa menilo aj laterálne posunutie a tranverzálne posunutie zostalo konštantné 10 μm . Postupným zvyšovaním rýchlosti sa celková transferovaná energia znižuje. Obrábalo sa stratégiou crosshatching v smere +X na dve vrstvy a je to znázornené na obr. 15 b).

Tabuľka 6 Parametre lasera pre praktickú časť

Vzorka	P (W)	f (kHz)	v_s (mm/s)	D_L (μm)	D_t (μm)	Ar (l/min)	P (%)	E_T (mJ)
P1	4	20	500	25	10	20	20	2
P2			1000	50				1
P3			2000	100				0,5

Vstupnými parametrami laserového mikroobrábania sú výkon, frekvencia a rýchlosť skenovania. Zvyšné parametre boli získané výpočtom. Laterálne posunutie sa zvyšovaním rýchlosti pohybu laserového zväzku zvyšuje, podľa vzťahu:

$$D_L = \frac{v_s}{f} \quad (4.1)$$

Energia pulzov E_P sa vypočíta parametrami výkonu a použitej frekvencie vzťahom:

$$E_P = \frac{P}{f} \quad (4.2)$$

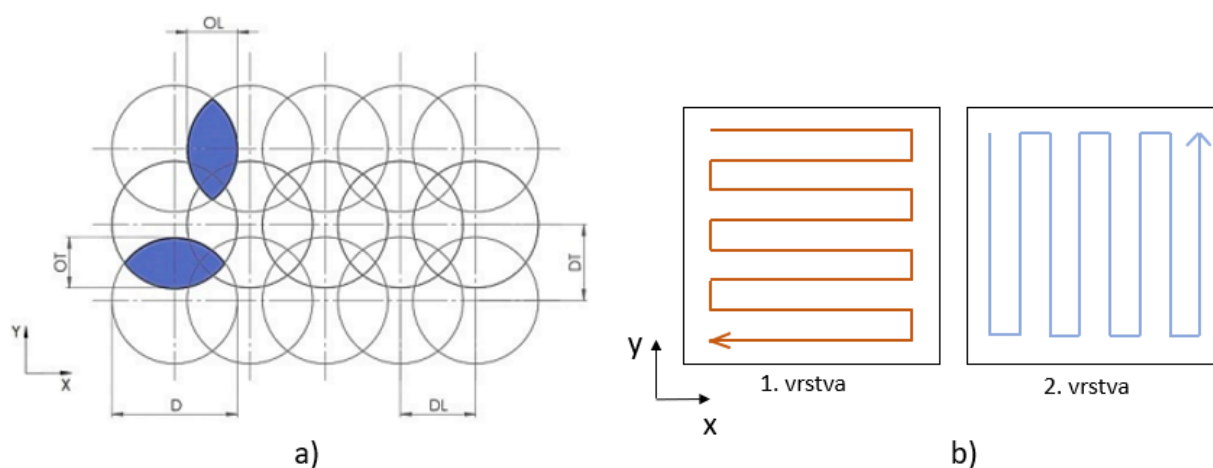
Na získanie celkovej transferovanej energie počas obrábania je potrebné vypočítať celkový počet pulzov N na základe priemeru laserového zväzku a laterálneho a transversálneho posunutia:

$$N = \frac{D}{DL} \cdot \frac{D}{DT} \quad (4.3)$$

Celková transferovaná energia na jednu vrstvu obrobenej plochy je daná súčinom celkového počtu pulzov N a energie pulzov E_P :

$$E_T = E_P \cdot N \quad (4.4)$$

Na obr. 15 sú znázornené schémy pulzného režimu so zaznačenými parametrami laterálneho a transversálneho posunutia a laterálneho a transversálneho prekrytia (OL, OT).



Obrázok 15 Schémy lasera
a) schéma pulzného režimu, b) schéma vrstiev (Šugár et al., 2020)

Vyrobená vzorka je znázornená na obr. 16.



Obrázok 16 Vyhotovená vzorka

4.3 Meranie drsnosti

Meranie drsnosti povrchu sa uskutočnilo na zariadení Mitutoyo SJ 210, ktoré je znázornené na obr. 17. Každá obrobená plocha sa zariadením merala 5 krát.



Obrázok 17 Drsnomer Mitutoyo SJ 210

Na vyrobených plochách sa skúmali parametre drsnosti povrchu: stredná aritmetická odchýlka posudzovaného profilu R_a , výška najväčšieho výstupku profilu R_p , najväčšia hĺbka priehlbiny profilu R_v , najväčšia výška profilu R_z , koeficient asymetrie posudzovaného profilu R_{sk} a koeficient špicatosti posudzovaného profilu R_{ku} . Okrem spomínaných parametrov drsnosti boli vyhodnotené aj krivky podielu R_p/R_z a R_v/R_z .

Stredná aritmetická odchýlka posudzovaného profilu R_a je najpoužívanejším parametrom na určenie drsnosti povrchu. Jedná sa o opakovateľný parameter, vhodný na neperiodické povrchy. R_a je matematická hodnota a nie je možné ju zakótovať na profile. Nerozlišuje medzi výstupkami a priehlbínami, pretože profily rôzneho tvaru a rôznych výškových parametrov môžu dosahovať rovnakú hodnotu parametra R_a (Dziubek, 2020, Görög, Samardžiová, 2016).



Obrázok 18 Grafická interpretácia R_a (Dziubek, 2020)

Priemerná výška výstupku profilu R_p je priemerná hodnota najväčších výstupkov profilu na základnej dĺžke (ISO 21920-2, 2022).



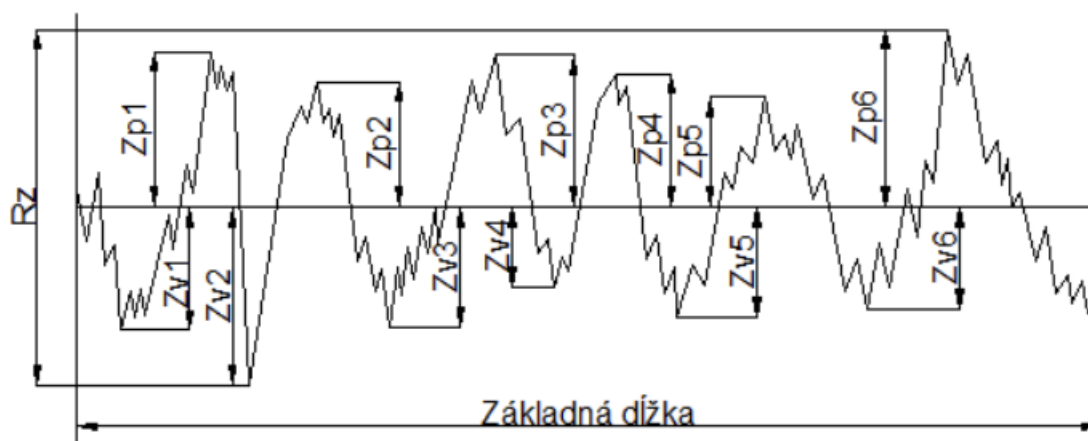
Obrázok 19 Výška najväčšieho výstupku profilu R_p (Görög, Samardžiová, 2016)

Priemerná hĺbka priehlbiny profilu R_v je priemerná hodnota najhlbších priehlbín profilu na základnej dĺžke (ISO 21920-2, 2022).



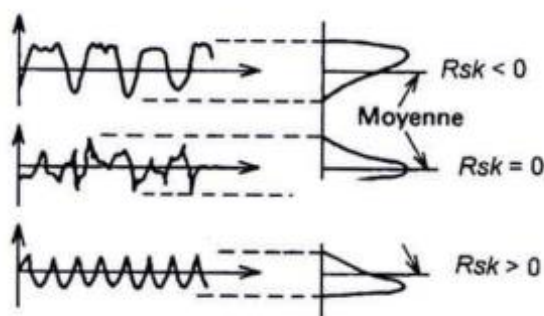
Obrázok 20 Najväčšia hĺbka priehlbiny profilu R_v (Görög, Samardžiová, 2016)

Najväčšia výška profilu R_z je súčet najvyššieho výstupku profilu a najväčšej priehlbiny profilu na základnej dĺžke (ISO 21920-2, 2022).



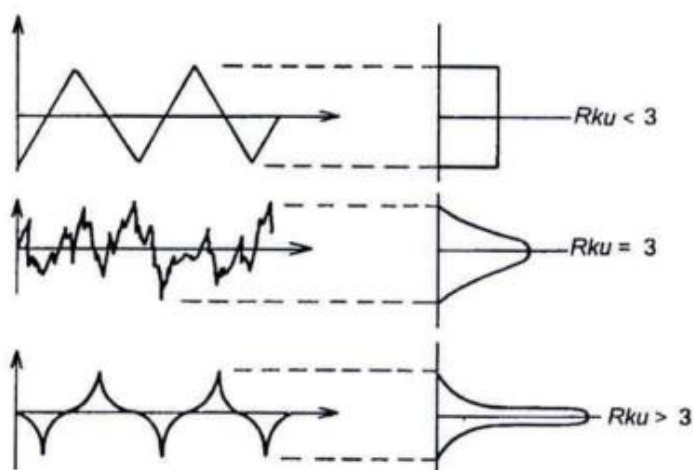
Obrázok 21 Najväčšia výška profilu R_z (Görög, Samardžiová, 2016)

Koeficient asymetrie posudzovaného profilu R_{sk} (obr. 22) je podiel priemerných hodnôt tretích mocnín $Z(x)$ a R_q na základnej dĺžke. Určuje mieru symetrie a hustotu pravdepodobnosti $Z(x)$. Ak vyjde táto hodnota kladná, tak plocha priehlbín je väčšia ako plocha výstupkov.



Obrázok 22 Znáozornenie parametrov R_{sk} (Dziubek, 2020)

Koeficient špicatosti posudzovaného profilu R_{ku} je podiel priemerných hodnôt štvrtých mocnín $Z(x)$ a R_q na základnej dĺžke. Určuje mieru špicatosti hustoty pravdepodobnosti $Z(x)$. Znáozornená je na obr. 23 (Dziubek, 2020).

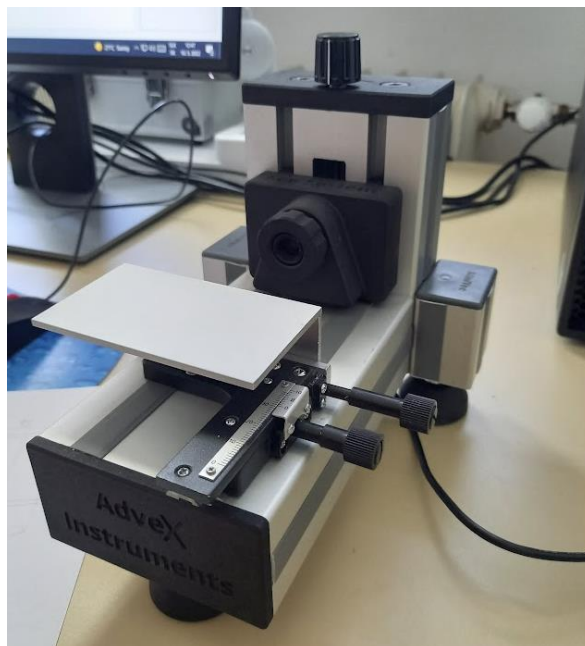


Obrázok 23 Znáozornenie parametrov R_{ku} (Dziubek, 2020)

4.4 Meranie zmáčavosti povrchu

Meranie zmáčavosti povrchu metódou sediacej kvapky bolo vykonané na zariadení See System, čo je prenosné zariadenie určené na meranie kontaktného uhla a povrchovej energie. Zariadenie sa skladá z hliníkovej konštrukcie, vertikálne pohyblivej kamery a 2D pohyblivého stola na ktorom je umiestnená meraná vzorka. Zariadenie je pripojené k počítaču, v ktorom je softvér, ktorý kvapku odfotografuje, analyzuje jej profil, určí kontaktný uhol a vypočíta povrchovú energiu podľa Owens-Wendtovo výpočtového

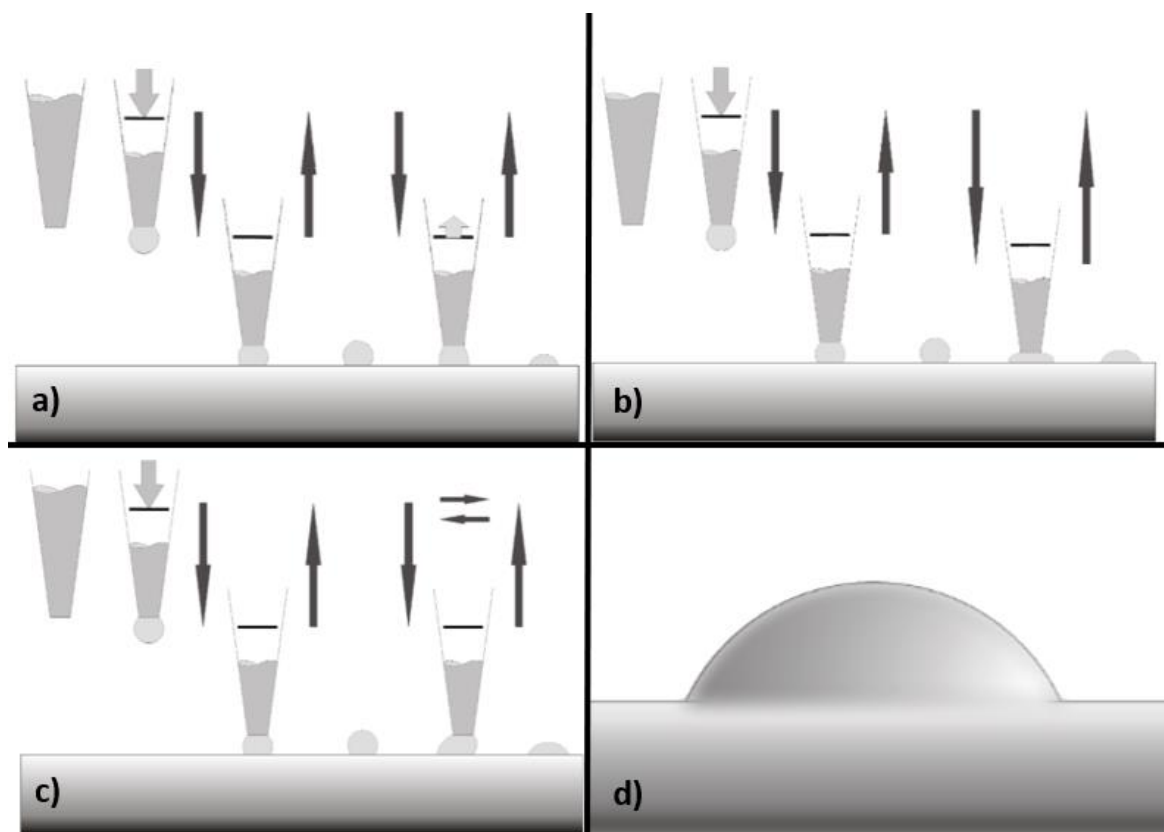
modelu spomenutého v kapitole 3. Zariadenie See System je znázornené na obr. 24 (Advex Instruments, 2019).



Obrázok 24 See System

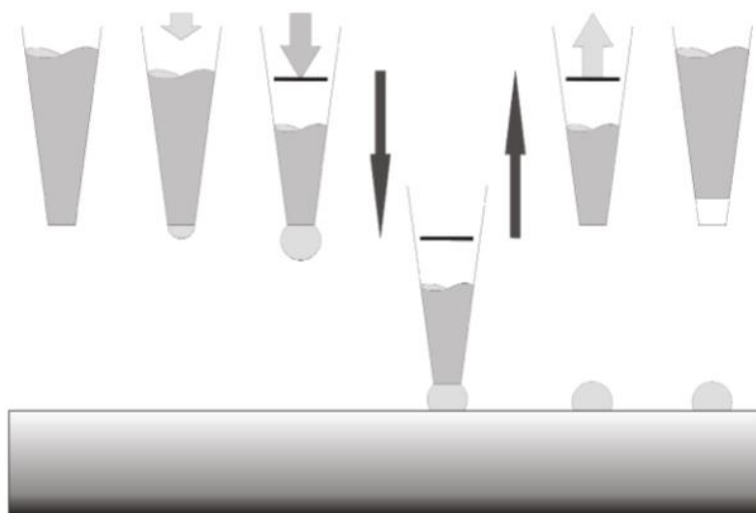
Kvapka sa na materiál naniesla pipetou, avšak pri nanášaní môžu nastať chyby, ktoré deformujú kvapku a vplývajú na nepresnosť merania. Na nasledujúcich obrázkoch sú znázornené možné chyby počas merania.

1. Odsatie kvapky z povrchu (obr. 25 a)
2. Deformácia kvapky vo vertikálnom smere (obr. 25 b)
3. Deformácia kvapky v horizontálnom smere (obr. 25 c)
4. Rozostrenie kvapky (obr. 25 d)



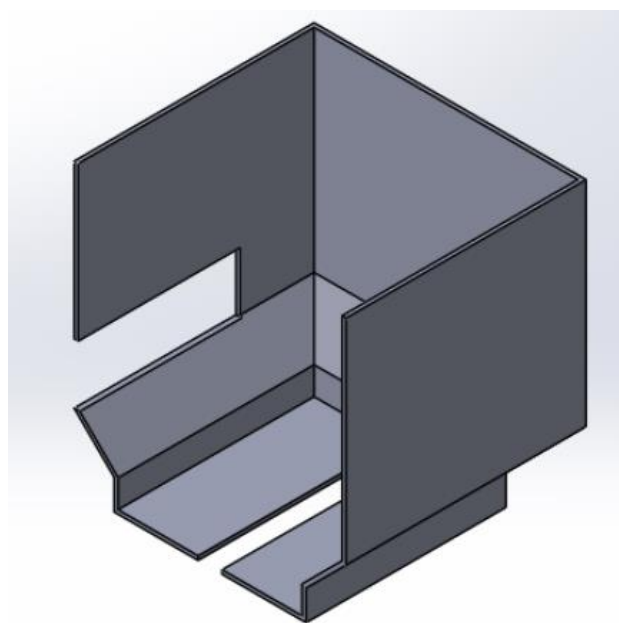
Obrázok 25 Chyby merania zmáčavosti povrchu a) odsatie kvapaliny, b) deformácia vo vertikálnom smere, c) deformácia v horizontálnom smere, d) rozostrenie kvapky (Macháčková, 2016)

Správna technika umiestnenia kvapky pipetou na meraný povrch je vytlačenie kvapky z pipety mierne nad povrchom a následný kontakt kvapky s povrchom. Potom sa pipeta zodvihne, zatiaľ čo kvapka zostáva umiestnená na povrchu. Správna metóda je zobrazená na obr. 26. Počas kontaktu kvapky v pipete s povrchom sa musí zabrániť zatlačeniu pipety do kvapky, ktorá zdeformuje kvapku a taktiež sa musí zabrániť horizontálnemu posunutiu pipety. Taktiež počas kontaktu kvapky v pipete s meraným povrchom sa nesmie zmenšiť tlak v pipete, ktorý by odsal časť objemu kvapky naspäť do pipety.



Obrázok 26 Správna metóda umiestňovania kvapky pipetou na povrch (Macháčková, 2016)

Nepresnosťou môže byť aj rozostrenie kvapky na rozhraní povrch/kvapalina, prípadne pohyby v priestore za kvapkou v smere snímania kamery. Na poslednú spomenutú nepresnosť bol vytvorený kryt v programe SolidWorks a vyrobený aditívnou technológiou. Kryt sa jednoducho pripevní na konštrukciu zariadenia pomocou skrutky v prednej nožičke zariadenia. Spomenutý kryt bol vytvorený za účelom presného merania a odfiltrovania nepresností pohybu pred kamerou, ktorý by mohol fotografie rozostriť. Grafický model je znázornený na obr. 27.



Obrázok 27 Kryt pre See System v programe Solidworks

Pri meraní bola použitá jednokanálová digitálna pipeta DISCOVERY PRO (obr. 28) určená pre laboratória, s rýchlym a ľahkým nastavením objemu so štvormiestnym displejom. Pre meranie bol nastavený objem kvapky 10 μl ($1 \mu\text{l} = 0,000\,001 \text{ l}$).



Obrázok 28 Jednokanálová digitálna pipeta DISCOVERY PRO

Po umiestnení kvapky na povrch obrobeného materiálu sa v počítači pripojenom k See Systému vyberie fotografia, na ktorej je možné vyhodnotiť profil kvapky a určiť kontaktný uhol. Na správne vyhodnotenie je potrebné manuálne určenie profilu kvapky pomocou 3 bodov. Dva musia byť na rozhraní všetkých troch fáz, kvapalina/plyn/pevné teleso, na určenie podkladu a tretí bod je na vrchole kvapky. Cez body je následne vynesená kružnica a vypočíta sa kontaktný uhol. Takýmto princípom bola umiestnená na každú vzorku kvapka glycerolu trikrát. Po vykonaní merania sa vzorky očistili technickým liehom pre odstránenie zvyškov glycerolu na povrchu. Po očistení a vyschnutí vzoriek sa na každú vzorku nanášala kvapka deionizovanej vody ako to bolo pri meraní s glycerolom. Potom sa vytvorili tri dvojice meraní pre každú plochu. Dvojice obsahovali jedno meranie s glycerolom a jedno meranie s deionizovanou vodou pre príslušnú vzorku. Z dvojíc sa Owens-Wendtovou metódou vypočítali povrchové energie, ktoré sa spriemerovali.

4.5 Výsledky merania

V tabuľke 7, 8 a 9 sú zobrazené hodnoty merania všetkých troch obrobených plôch. Meranie drsnosti prebehlo na každej vzorke 5 krát z dôvodu získania čo najpresnejších

výsledkov. Z každého merania zariadením Mitutoyo Sj 210 bol získaný súbor s vyhodnotenými parametrami drsnosti. Z každého merania boli vybrané parametre Ra, Rp, Rv, Rz, Rsk a Rku. Po meraní sa vypočítala stredná hodnota meraní a aj smerodajná odchýlka.

Tabuľka 7 Výsledky merania pre vzorku P1

P1		1	2	3	4	5	AP	SO
	Ra (μm)	1,02	1,01	1,01	0,91	1,09	1,01	0,06
	Rp (μm)	3,27	3,57	3,04	2,70	2,80	3,08	0,35
	Rv (μm)	3,80	3,93	3,62	3,16	4,48	3,80	0,48
	Rz (μm)	7,07	7,50	6,66	5,86	7,28	6,87	0,65
	Rsk	-0,07	0,01	-0,01	-0,15	-0,48	-0,14	0,20
	Rku	2,84	2,99	2,84	2,76	3,05	2,89	0,12

Tabuľka 8 Výsledky merania pre vzorku P2

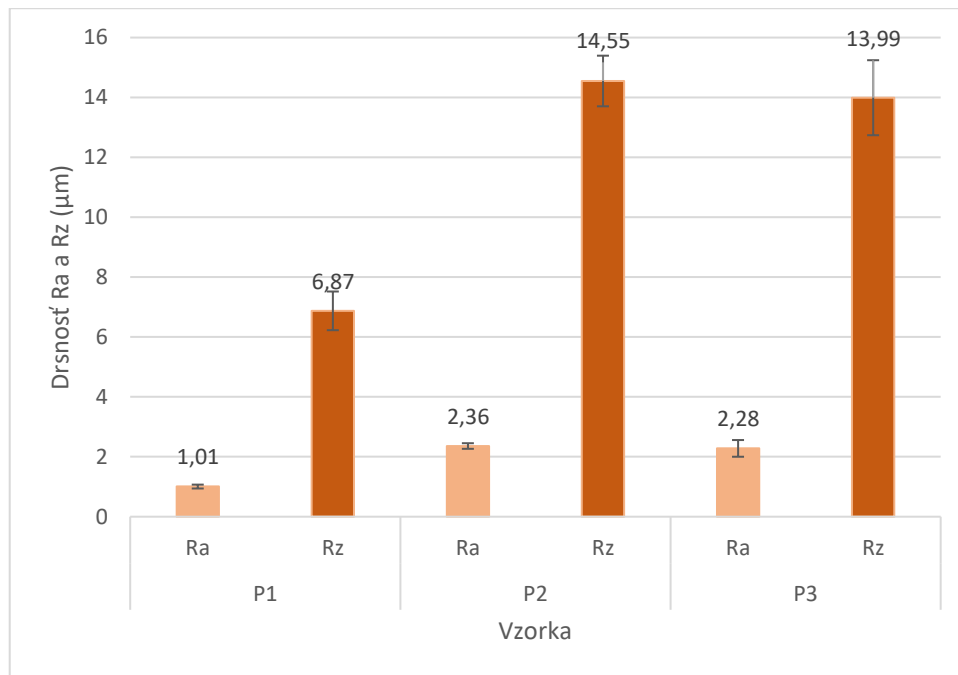
P2		1	2	3	4	5	AP	SO
	Ra (μm)	2,49	2,37	2,38	2,33	2,23	2,36	0,09
	Rp (μm)	8,26	6,85	6,77	7,11	6,51	7,10	0,68
	Rv (μm)	7,72	7,04	7,90	7,06	7,52	7,45	0,39
	Rz (μm)	15,97	13,90	14,67	14,17	14,04	14,55	0,85
	Rsk	0,11	0,04	-0,15	0,03	-0,08	-0,01	0,10
	Rku	2,89	2,56	2,72	2,67	2,78	2,72	0,12

Tabuľka 9 Výsledky merania pre vzorku P3

P3		1	2	3	4	5	AP	SO
	Ra (μm)	2,32	1,80	2,41	2,35	2,52	2,28	0,28
	Rp (μm)	6,65	5,73	7,40	6,67	7,38	6,77	0,68
	Rv (μm)	7,70	6,12	7,68	7,90	6,74	7,23	0,77
	Rz (μm)	14,36	11,84	15,08	14,56	14,12	13,99	1,25
	Rsk	0,02	0,23	0,14	-0,01	-0,12	0,05	0,14
	Rku	2,88	3,13	2,85	2,79	2,36	2,80	0,28

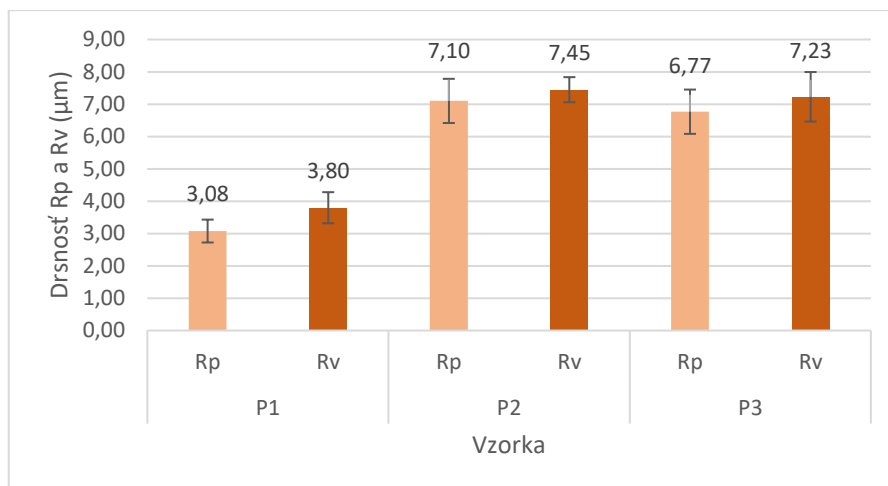
Podľa uvedených tabuliek 7 až 9 je vidieť, že najmenšia drsnosť povrchu $R_a = 1,01 \mu\text{m}$ bola dosiahnutá na vzorke s najmenšou rýchlosťou pohybu laserového zväzku, tým pádom aj s najmenším laterálnym posunutím $D_L = 25 \mu\text{m}$, ale s najväčšou celkovou transferovanou energiou $E_T = 2 \text{ mJ}$. Zvýšením rýchlosti laserového zväzku na dvojnásobok, na $v_s = 1000 \text{ mm.s}^{-1}$ sa na vzorke P2 zvýšil parameter drsnosti $R_a = 2,36 \mu\text{m}$, ale zvýšením rýchlosti na $v_s = 2000 \text{ mm.s}^{-1}$, sa parameter R_a mierne znížil. Avšak smerodajná odchýlka so zvýšením rýchlosti na dvojnásobok na vzorke P2 oproti P3, sa zvýšila o viac ako trojnásobok.

Parameter drsnosti Rz. mal na vzorke P1 hodnotu $Rz = 6,87 \mu\text{m}$ pri rýchlosti pohybu laserového zväzku $v_s = 500 \text{ mm.s}^{-1}$, pri P2 bolo $Rz = 15,55 \mu\text{m}$ a pri P3 aj napriek zvýšeniu rýchlosti pohybu laserového zväzku sa parameter Rz znížil, ale smerodajná odchýlka vzrástla. Parametre Ra a Rz sú znázornené pre každú vzorku na obr. 29.



Obrázok 29 Grafické znázornenie parametrov Ra a Rz

Parametre Rp a Rv dosahovali najmenšiu hodnotu na vzorke P1, a to $Rp = 3,08 \mu\text{m}$ a $Rv = 3,80 \mu\text{m}$. So zvyšujúcou sa rýchlosťou pohybu laserového zväzku na vzorke P2 vzrástli parametre Rp aj Rv na približne dvojnásobnú hodnotu, ale na vzorke P3 mierne klesli, podobne ako to bolo pri parametroch Ra a Rz. Graf parametrov Rv a Rp je znázornený na obr. 30.



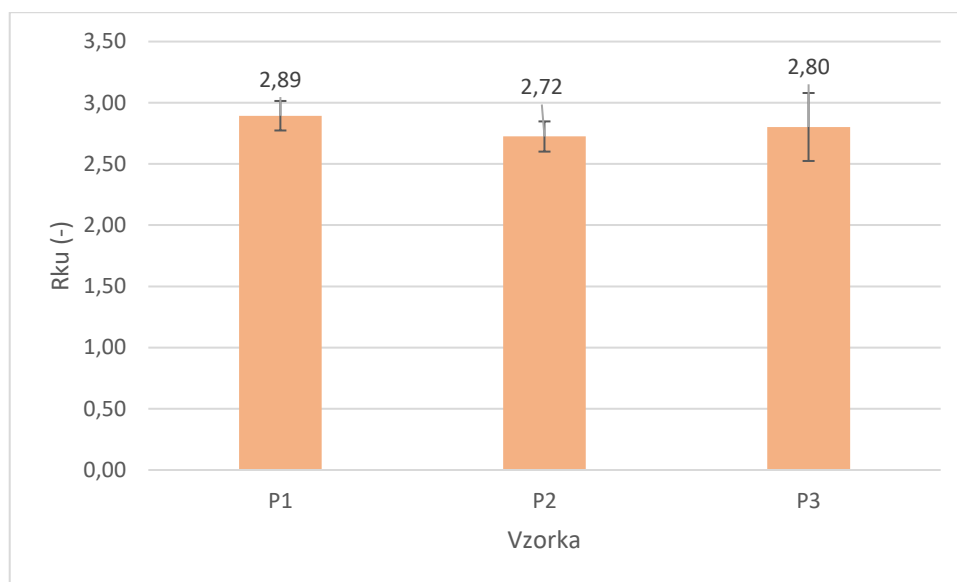
Obrázok 30 Grafické znázornenie parametrov R_p a R_v

Koeficient asymetrie posudzovaného profilu R_{sk} (obr. 31) je hodnota záporná pre vzorky P1 a P2 a pre vzorku P3 je kladná. Vzorka P2 s hodnotou $R_{sk} = -0,01$ je veľmi blízko hodnote 0, čo vykazuje istú mieru symetrie povrchu. Povrch s hodnotou $R_{sk} > 0$ má väčšie množstvo členitých vrcholov a $R_{sk} < 0$ má väčšie množstvo členitých priehlbín. Povrch s kladnou hodnotou R_{sk} sa vyznačuje lepšou príľnavosťou povrchu a povrchy so zápornou hodnotou R_{sk} sú vhodnejšie ako nosná plocha pre menšie množstvo výstupkov, ktoré sa rýchlo opotrebojú (Havlík 2012).



Obrázok 31 Grafické znázornenie parametra R_{sk}

Koeficient špicatosti posudzovaného profilu R_{ku} na obr. 32 vykazuje pri všetkých vzorkách hodnotu $R_{ku} < 3$ s veľmi malými zmenami hodnôt aj pri veľkej zmene rýchlosti pohybu laserového zväzku. Tieto hodnoty menšie ako 3 znamenajú, že ich profily pozostávajú z plochých výstupkov a priehlbnín.

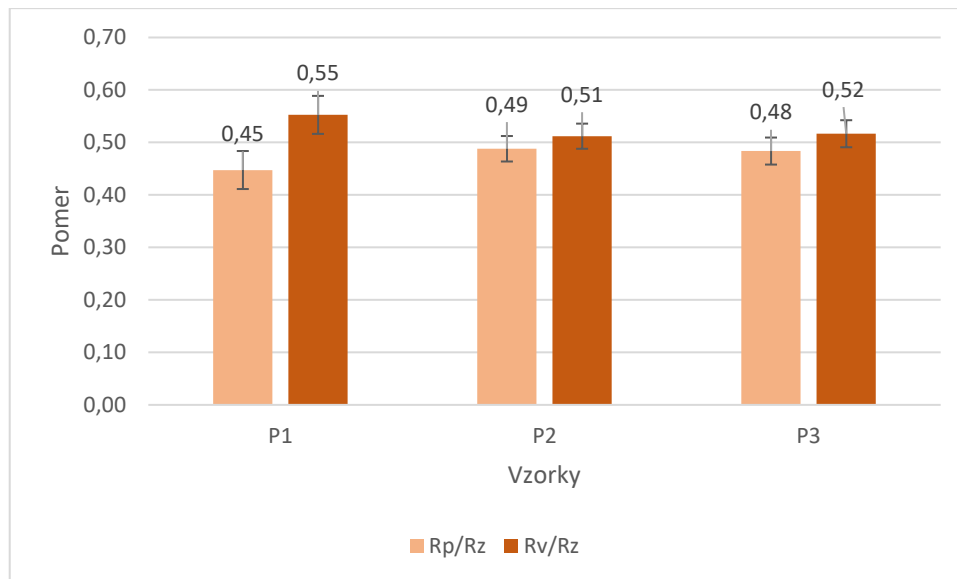


Obrázok 32 Grafické znázornenie parametra R_{ku}

Podľa tabuľky 10 a obr. 33 je vidieť pomer najväčších výšok výstupkov profilov R_p a najväčších hĺbok priehlbnín profilu R_v s najväčšou výškou profilu R_z . Zatiaľ čo zmena rýchlosti pohybu laserového zväzku, a tým aj množstvo celkovej transferovanej energie na povrch malo vplyv na zvyšovanie parametrov R_p a R_v medzi plochami P1 a P2, tak pomery R_p/R_z a R_v/R_z ukázali zmeny minimálne. Najväčší rozdiel bol nameraný na ploche P1, ale plochy P2 a P3 boli skoro identické pri oboch pomeroch.

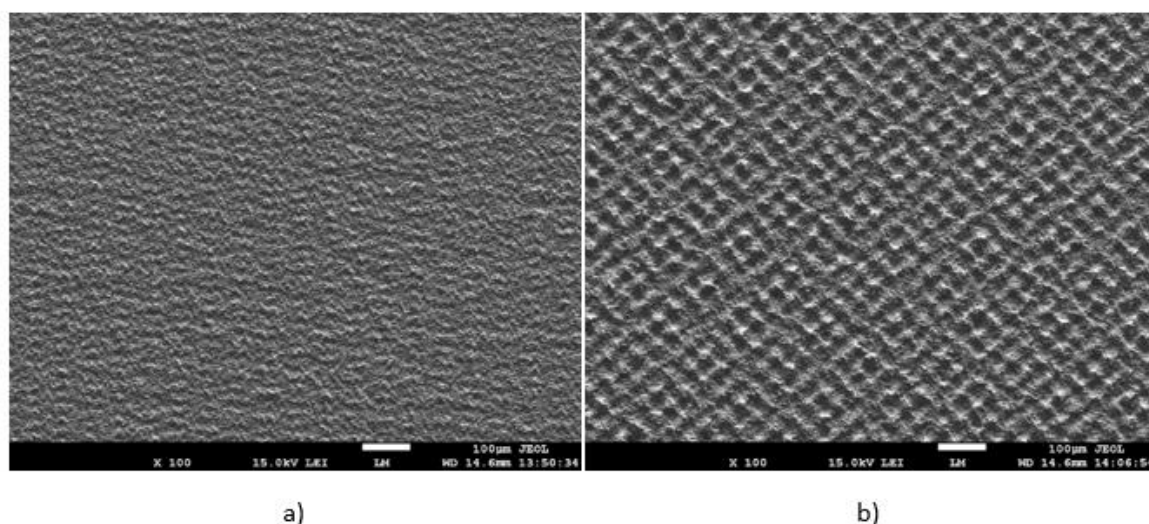
Tabuľka 10 Pomer R_p/R_z a R_v/R_z

	R_p/R_z	R_v/R_z
P1	0,45	0,55
P2	0,49	0,51
P3	0,48	0,52



Obrázok 33 Grafické znázornenie pomerov R_p/R_z a R_v/R_z

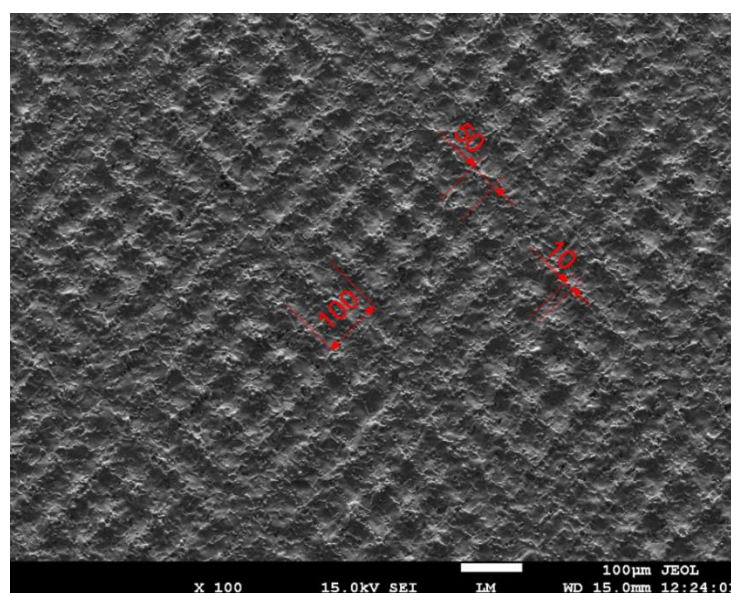
Pomocou elektrónovej mikroskopie (SEM) bol pozorovaný povrch opracovaných vzoriek pri 100x priblížení. Na všetkých vzorkách je vidieť roztavenú a rýchlo stuhnutú vrstvu materiálu. Prvá vzorka (P1) na obr. 34a, pri ktorej je celková transferovaná energia najvyššia (2 mJ), má povrch najmenej drsný bez viditeľných pohybov laserového zväzku. Vzorka P2 (obr. 34b) s celkovou transferovanou energiou 1 mJ má štvorcový povrch, čo znamená náznaky pohybov laserového zväzku podľa laterálneho a tranverzálneho posunutia. Na obr. 35 je vzorka P3 s jasne viditeľnými pohybmi lasera pri najmenej vnesenej energii 0,5 mJ, so zaznačenými hodnotami laterálneho posunutia, tranverzálneho posunutia a aj priemerom laserového zväzku pri crosshatching stratégií.



a)

b)

*Obrázok 34 SEM analýza vzoriek
a) P1, b) P2*



Obrázok 35 SEM analýza vzorky P3

Podľa nameraných výsledkov a informácií v kapitole 2 je zrejmé, že hodnota parametra R_a je na každej ploche väčšia ako 1, čo je v mnohých štúdiách označované ako podmienka pre správne fungovanie implantátu. Taktiež parameter R_{ku} , ktorého hodnota je menšia ako 3 znamená väčšiu špicatosť, a tým aj väčšie napätie v materiáli, ktoré môže ovplyvniť jav nazývaný stress shielding efekt. Pri všetkých meraniach vzoriek bol parameter od hodnoty $R_{ku} = 2,72 - 2,89$, čo je však len mierne pod uvažovanú hranicu hodnoty $R_{ku} = 3$. Meraním sa zistilo, že zmena rýchlosti pohybu laserového zväzku nemá žiadny badateľný

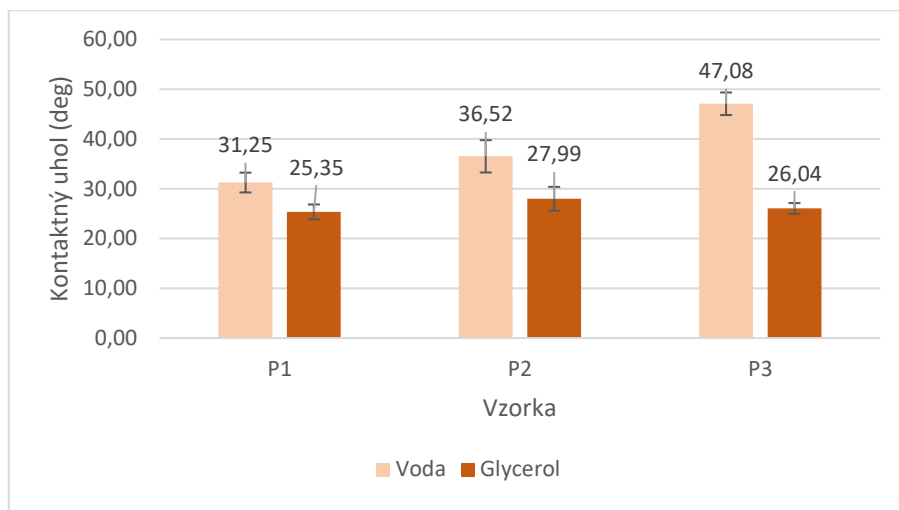
vplyv na parameter Rku. Zmenšováním transferovanej energie sa zvyšoval parameter Rsk, ktorý bol kladný len na ploche P3, kde dosahoval hodnotu $R_{sk} = 0,05$, čo vykazuje väčšie množstvo členitých výstupkov podporujúcich hydrofilnosť, čo môže vytvárať predpoklady na zlepšenie oseointegrácie oproti záporným hodnotám Rsk nameraných na plochách P1 a P2. Ako najprospešnejší povrch z hľadiska drsnosti sa javí povrch P3, ktorý vznikol s najväčšou rýchlosťou pohybu laserového zväzku, čím bola použitá najmenšia transferovaná energia.

V tabuľke 11 sú namerané hodnoty zmáčavosti povrchu metódou sediacej kvapky pre glycerol a deionizovanú vodu.

Tabuľka 11 Namerané kontaktné uhly vzoriek

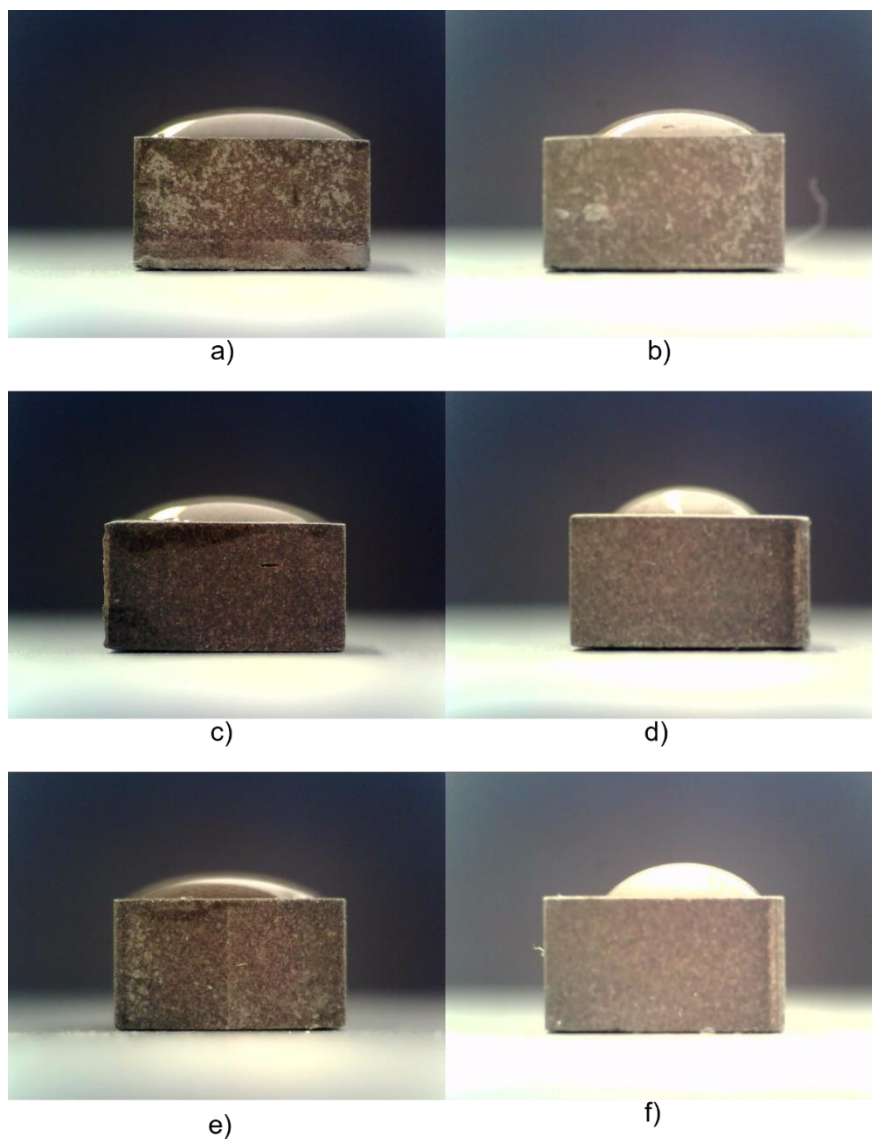
	Kvapalina	1 (deg)	2 (deg)	3 (deg)	AP (deg)	SO (deg)
P1	Deionizovaná voda	31,67	29,09	33,00	31,25	1,99
	Glycerol	26,94	23,97	25,14	25,35	1,50
P2	Deionizovaná voda	40,23	35,16	34,18	36,52	3,25
	Glycerol	25,42	28,40	30,16	27,99	2,40
P3	Deionizovaná voda	49,67	45,48	46,08	47,08	2,27
	Glycerol	24,91	27,08	26,12	26,04	1,09

Podľa tabuľky a grafu na obr. 36 je vidieť zvyšujúci sa kontaktný uhol so zvyšujúcou sa rýchlosťou pohybu laserového zväzku. Na vzorke P1 bol uhol nameraný na deionizovanej vode $31,25^\circ$, zvýšením rýchlosti pohybu laserového zväzku o dvojnásobnú hodnotu sa zvýšil na $36,52^\circ$ a opätovným zvýšením rýchlosti pohybu laserového zväzku na 2000 mm/s sa zvýšil na $47,08^\circ$. Keď sa použila ako meracia kvapalina glycerol, kontaktný uhol bol menší a nemal rovnaký trend stúpania pri zvyšovaní rýchlosti pohybu zväzku ako tomu bolo pri meraní s vodou. Pri najnižšej rýchlosti skenovania na vzorke P1 bol kontaktný uhol $25,35^\circ$. Na vzorke P2 mierne stúpol na necelých 28° , ale pri P3 klesol na necelých 26° .



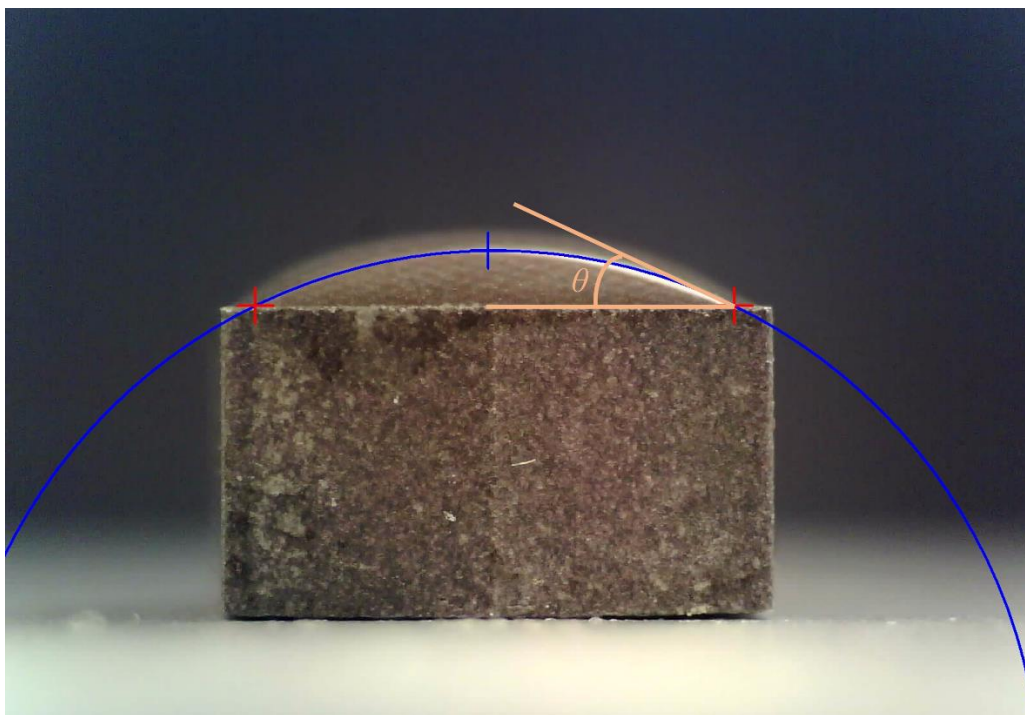
Obrázok 36 Graf kontaktných uhlov

Na obr. 37 sú zobrazené vzorky s umiestnenou kvapkou glycerolu a vody na ich povrchu. Na prvej dvojici, obrázky 36a a 36b je vzorka P1, na ktorej bola použitá rýchlosť pohybu laserového zväzku 500 mm.s^{-1} . Na 37a je na vzorke kvapka glycerolu, ktorá v porovnaní s kvapkou vody na 37b má menší kontaktný uhol a viac prilne k povrchu. Táto skutočnosť je viditeľná na všetkých vzorkách, a je to z dôvodu rozdielnej povrchovej energie kvapaliny. Zatiaľ čo voda má povrchovú energiu približne 72 mJ.m^{-2} , tak glycerol povrchovú energiu na hodnote $63,5 \text{ mJ.m}^{-2}$. Z toho dôvodu glycerol dosiahne na povrchu menší kontaktný uhol v porovnaní s vodou. Na všetkých fotografiách na obr. 36 na ľavej strane, t.j. obr. 37a, 37c a 37e je zmena v kvapke a kontaktnom uhle glycerolu nepatrná, zmeny odhalil len výpočet uhlu pomocou See Systému. Na fotografiách na pravej strane, 37b, 37d a 37f je použitá deionizovaná voda a je aj viditeľná zmena v tvare kvapky v závislosti od nižšej vnesenej energie počas obrábania laserovým zväzkom.



Obrázok 37 Tvary kvapiek na meraných vzorkách s použitou kvapalinou
a) P1 glycerol, b) P1 voda, c) P2 glycerol, d) P2 voda, e) P3 glycerol, f) P3 voda

Zo snímok sa urobil výpočet kontaktného uhla pomocou 3 bodov, ako je znázornené na obr. 38.



Obrázok 38 Ukážka vyhodnotenia kontaktného uhla

Owens-Wendtovou metódou, ktorá bola opísaná v tretej kapitole, bolo potrebné použiť dve rozdielne kvapaliny na výpočet povrchovej energie, a to sčítaním disperzných zložiek LW (γ^d) a polárnych zložiek AB (γ^p).

Tabuľka 12 Povrchová energia

	Povrchová energia (mJ.m ⁻²)	1	2	3	AP	SO
P1	γ	62,58	64,14	61,53	62,75	1,31
	γ^d	15,47	15,74	18,36	16,52	1,60
	γ^p	47,11	48,40	43,17	46,23	2,72
P2	γ	58,23	60,13	61,02	59,79	1,43
	γ^d	26,91	17,48	14,80	19,73	6,36
	γ^p	31,32	42,65	46,22	40,06	7,78
P3	γ	60,88	57,33	58,06	58,76	1,87
	γ^d	44,68	33,38	35,75	37,94	5,96
	γ^p	16,20	23,95	22,31	20,82	4,08

V tabuľke 12 a na obr. 39 sú zobrazené merania každej vzorky pre celkovú povrchovú energiu γ , ako aj disperzné a polárne zložky. Najvyššia povrchová energia bola zistená na vzorke P1, a to 62,75 mJ.m⁻². Zvyšovaním rýchlosti pohybu laserového zväzku,

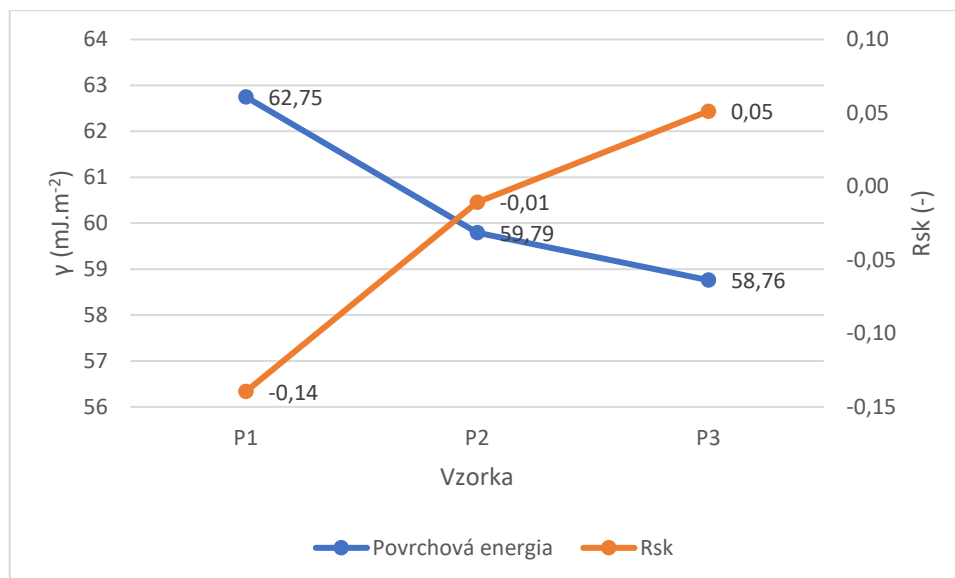
čím sa zmenšovala celková transferovaná energia, bola povrchová energia vzorky nižšia. Na P2 klesla na $59,79 \text{ mJ.m}^{-2}$ a na vzorke P3 na $58,76 \text{ mJ.m}^{-2}$. Tým bola zistená priama závislosť povrchovej energie od rýchlosti pohybu laserového zväzku.



Obrázok 39 Povrchová energia

Podľa nameraných hodnôt sa našla závislosť medzi koeficientom asymetrie posudzovaného profilu R_{sk} na obr. 31 a povrchovou energiou na obr. 39. Znižovaním povrchovej energie sa zvyšoval parameter R_{sk} , ako je zobrazené na obr. 40.

Na vzorke s celkovou transferovanou energiou 2 mJ (P1) bola dosiahnutá povrchová energia $62,75 \text{ mJ.m}^{-2}$ a $R_{sk} = -0,14 \text{ }\mu\text{m}$. Znížením transferovanej energie na 1 mJ (P2) sa znížila γ o necelé 3 mJ.m^{-2} a R_{sk} zvýšilo o $0,13 \text{ }\mu\text{m}$. Avšak znížením na $E_P = 0,2 \text{ mJ}$ (P3) sa γ zmenil o 35 % predošlého zníženia medzi vzorkami P1 a P2 a zároveň sa zmenil R_{sk} o 46 % predošlého zvýšenia medzi vzorkami P1 a P2. Bolo by zaujímavé tento trend sledovať na viacerých meraných vzorkách s ďalšími rýchlosťami pohybu laserového zväzku, a tým aj transferovanými energiami, aby sa zistilo, či závislosť týchto dvoch parametrov je skutočná alebo náhodná.



Obrázok 40 Porovnanie povrchovej energie a Rsk

Podľa zistených informácií a vykonaných meraní je vhodnejšia vzorka P1 z dôvodu nižších kontaktných uhlov, a tým aj vyššej príľnavosti k povrchu, ktorá je žiadúca pre lepšiu oseointegráciu a prichytenie buniek a telesných tekutín k implantátu. Na danú vzorku bola použitá rýchlosť pohybu laserového zväzku 500 mm.s^{-1} a celková transferovaná energia laserovým zväzkom bola najväčšia, a to 2 mJ. Znížením rýchlosti laserového zväzku pri zachovaní konštantnosti ostatných parametrov lasera by sa zvýšila vnesená energia do materiálu počas obrábania a dala by sa predpokladať vyššia povrchová energia, ktorá by znamenala aj menší kontaktný uhol. Touto zmenou by sa dosiahla však len vhodnejšia príľnavosť implantátov, ale z hľadiska drsnosti povrchu R_a , bola vzorka P1 s hraničnou hodnotou $R_a = 1,01 \text{ }\mu\text{m}$. Pri odporúčanej hodnote $R_a = 1 \text{ }\mu\text{m}$ by vzorka s menšou rýchlosťou pohybu laserového zväzku dosiahla menšiu hodnotu R_a ako je odporúčané, čo by mohlo spôsobiť komplikácie s prichytením buniek na povrch, a tým by bola oseointegrácia pomalšia a menej účinná.

ZÁVER

S narastajúcim počtom implantátov v súčasnosti, je potrebné zaoberať sa témami, ktoré ovplyvňujú ich správnu funkciu v tele. V prvom rade sú to materiály, ktoré nesmú nepriaznivo vplyvať na ľudský organizmus, teda musia byť biokompatibilné. Najpoužívanejším biokompatibilným materiálom na výrobu implantátov je titán, ktorý sa vyznačuje nízkym modulom pružnosti, nízkou hustotou, vysokou biokompatibilitou a koróznou odolnosťou.

V teoretickej časti diplomovej práce je podrobne opísaný titán používaný v medicíne, ako aj titánové kompozitné materiály vyrábané práškovou metalurgiou. Jej súčasťou je aj opis zmáčavosti povrchu a metód jej hodnotenia.

V praktickej časti diplomovej práce je pozorovaná zmena rýchlosti pohybu laserového zväzku, zvyšovaním ktorej sa zvyšuje aj laterálne posunutie laserového zväzku, ale znižuje sa celková transferovaná energia vnesená na povrch. Na nameraných vzorkách bol pozorovaný rovnaký nárast parametrov drsnosti Ra, Rz, Rp a Rv medzi vzorkami P1 a P2 ale menší pokles hodnôt na vzorke P3. Významným ukazovateľom bol koeficient asymetrie, ktorý sa zvyšoval od zápornej hodnoty na vzorke P1 a P2 až na kladnú na vzorke P3. Tým sa dá predpokladať zlepšenie priľnavosti povrchu na vzorke s kladným koeficientom asymetrie. Koeficient špicatosti nezaznamenal žiadne výrazné zmeny v závislosti na zmene rýchlosti pohybu laserového zväzku. Pri pomeroch Rp/Rz a Rv/Rz má pri všetkých plochách väčšiu hodnotu pomer Rv/Rz, ktorý sa ale zvyšovaním rýchlosti pohybu zväzku zmenšil, a naopak pomer Rp/Rz sa zväčšil. SEM analýzou bol pozorovaný obrobený povrch, ktorý pri väčšej rýchlosti pohybu laserového zväzku a menšej celkovej transferovanej energii zaznamenal viditeľný vzor pohybu laserového zväzku s použitou crosshatching stratégiou.

Meraním povrchovej energie vzoriek sa potvrdil klesajúci trend hodnoty povrchovej energie pri zvyšujúcej sa rýchlosti pohybu laserového zväzku. S najnižšou rýchlosťou pohybu sa dosiahol povrch s najväčšou povrchovou energiou. Všetky vzorky boli hydrofilné, keďže mali nameraný kontaktný uhol nižší ako 90°. Najmenšiu zmáčavosť vykazuje povrch na vzorke P3, vyrobený použitím výkonu 4 W, frekvencie 20 kHz a rýchlosti pohybu laserového zväzku 2000 mm.s⁻¹. Na získanie vhodnejšieho povrchu sa odporúča výskum s kombináciou zvyšných parametrov lasera s použitými parametrami v tejto diplomovej práci alebo experiment s použitím vzoriek zameraný na biotestovanie.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

ADVEX INSTRUMENTS, 2019. *See System. Návod pro uživatele.*

AL-TAMIMI, A. A., PEACH, CH., FERNANDES, P. R., CSEKE, A., BARTOLO, P., 2017. *Topology Optimization to reduce the stress shieling effect for orthopedic application.* [cit. 2022-09-12] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>

ALLA, R. K., GINJUPALLI, K., UPADHYA, N., SHAMMAS, M., RAVI, R. K., SEKHAR, R., *Surface Roughness of Implants: A Review* [cit. 2023-02-18] Dostupné na <http://www.sbaoi.org>

AREVALO, C., MELENDEZ, I. M., SORIANO, E. M. P., ARIZA, E., KITZMANTEL, M., NAUBAUER, E., 2017. *Study of the Influence of TiB Content and Temperature in the Properties of In Situ Titanium Matrix Composites* [cit. 2022-10-05] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

ARIFIN, A., SULONG, A. B., MUHAMAD, N., SYARIF, J., RAMLI, M. I., 2013. *Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review* [cit. 2022-10-06] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>

BALOG, M., KRIZIK, P., SNAJDAR, M., SCHAUPERL, Z., 2017. *Titanium-Magnezium Composite for Dental Implants (BIACOM)* [cit. 2022-10-09] Dostupné na <https://www.researchgate.net/>

BELTRÁN, A. M., GINER, M., RODRIGUEZ, A., TRUEBA, P., RODRIGUEY-ALBELO, L. M., 2022. *Influence of Femtosecond Laser Modification on Biomechanical and Biofunctional Behavior of Porous Titanium Substrates* [cit. 2022-10-20] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

CIUCCIO, R. L., NEVES, M., 2014. *Development of Titanium Dental Implants Using Techniques of Powder Metallurgy* [cit. 2022-11-12] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>

CUNHA, A., ELIE, A. M., PLAWINSKI, L., SERRO, A. P., 2015. *Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of Staphylococcus aureus and biofilm formation* [cit. 2022-10-20] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>

- DOU, H., LIU, H., XU, S., CHEN, Y., MIAO, X., LU, H., JIANG, X., 2020. *Influence of laser fluences and scan speeds on the morphologies and wetting properties of titanium alloy* [cit. 2022-10-20] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>
- DZIUBEK, J., 2020. *Hodnocení drsnosti povrchu a její vliv na únavovou životnost*. [cit. 2023-02-19] Dostupné na <https://www.vut.cz/>
- EGBO, M. N., 2020. *A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering* [cit. 2022-10-06] Dostupné na <https://www.researchgate.net/>
- ELIAS, C. N., 2011. *Factors Affecting the Success of Dental Implants* [cit. 2022-10-30] Dostupné na <https://www.intechopen.com/>
- FROES, F. H., QIAN, M., 2018. *Titanium in Medical and Dental Applications* [cit. 2022-09-12] Dostupné na <https://books.google.sk/>
- GAVROŇOVÁ, I., 2015. *Optimalizace rozhraní v částicovém dentálním kompozitu* [cit. 2022-10-30] Dostupné na <https://www.vut.cz/>
- GLOVER, P., 2010. *Formation Evaluation MSc Course Notes* [cit. 2022-10-30] Dostupné na <https://www.studocu.com/>
- GÖRÖG, A., SAMARDŽIOVÁ, M., 2016. *Metrológia a kvalita technologických procesov* [cit. 2023-02-19] Dostupné na <https://kis.cvt.stuba.sk/>
- HANSSON, K. N., HANSSON, S., 2011. *Skewness and Kurtosis: Important Parameters in the Characterization of Dental Implant Surface Roughness—A Computer Simulation* [cit. 2022-12-01] Dostupné na <https://www.hindawi.com/>
- HAVLÍK, L., 2012. *Integrita povrchu při vystružování s využitím vystružovací hlavy MT3*. [cit. 2023-04-16] Dostupné na <https://www.vut.cz/>
- IONIN, A., KUDRYASHOV, S. I., MAKAROV, S. V., SALTUGANOV, P. N., 2013. *Femtosecond laser modification of titanium surfaces: direct imprinting of hydroxylapatite nanopowder and wettability tuning via surface microstructuring* [cit. 2022-10-23] Dostupné na <https://www.researchgate.net/>
- ISO 21920-2. *GPS. Charakter povrchu: Profil. Část 2: Termíny, definície a parametre charakteru povrchu* [cit. 2023-03-13]

- JEMAT, A., GHAZALI, M. J., RAZALI, M., OTSUKA, Y, 2015. *Surface Modifications and Their Effects on Titanium Dental Implants* [cit. 2022-10-15] Dostupné na <https://www.hindawi.com/>
- JIANG, P., HE, X. L., LI, X. X., YU, L. G., WANG, H. M., 2000. *Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy* [cit. 2022-10-23] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>
- JONÁK, M., 2008. *Metódy přípravy jemnozrnných materialu (ECAP)* [cit. 2022-09-15] Dostupné na <https://www.vut.cz/>
- JOSHI, V. A., 2006. *Titanium Alloys An Atlas of Structures and Fracture Features* [cit. 2022-09-25] Dostupné na <https://libgen.is/>
- KORENEC, R., 2013. *Měření povrchového napetí na zařízení SEE system* [cit. 2022-10-29] Dostupné na <https://dk.upce.cz/>
- KRÁSNÝ, I., 2010. *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů* [cit. 2022-11-30] Dostupné na <https://digilib.k.utb.cz/>
- KŘÍŽ, A., 2009. *Prášková metalurgie.* [cit. 2022-09-21] Dostupné na <https://www.opi.zcu.cz/>
- KRISHNA, E. S., SURESH, G., 2022. *Bioactive Titanium-Hydroxyapatite Composites by Powder Metallurgy Route* [cit. 2023-02-18] Dostupné na <https://biointerfaceresearch.com/>
- DMG MORI, 2017. *LASERTEC Series* [cit. 2023-02-18] Dostupné na <https://docplayer.net/>
- LAWRENCE, J., HAO, L., CHEW, H. R., 2005. *On the correlation between Nd:YAG laser-induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity on a titanium alloy* [cit. 2022-10-16] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>
- LEBON, N., TAPIE, L., 2022. *Biomaterials Surface Integrity* [cit. 2022-11-12] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>
- LEBON, N., TAPIE, L., 2021. *Milled Surface Integrity: Application to Fixed Dental Prosthesis* [cit. 2022-11-12] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

LI, Y., MUNIR, K. S., LIN, J., WEN, C., 2016. *Titanium-niobium pentoxide composites for biomedical applications* [cit. 2023-02-18] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>

LIANG, CH., WANG, H., YANG, J., CAI, Y., HU, X., YANG, Y., LI, B., LI, H., LI, CH., YANG, X., 2013. *Femtosecond Laser-Induced Micropattern and Ca/P Deposition on Ti Implant Surface and Its Acceleration on Early Osseointegration* [cit. 2022-10-20] Dostupné na www.researchgate.net

LIU, X., CHEN, S., TSOI, J. K. H., MATINLINNA, J. P., 2017. *Binary titanium alloys as dental implant materials – a review.* [cit. 2022-09-10] Dostupné na <https://academic.oup.com/>

LUDROVCOVÁ, B., SAHUL, M., ŠUGÁR, P., KOVÁČIK, J., 2020. *Oxidation of Biocompatible Graphite–Ti Composite after Laser Ablation in Different Atmospheres* [cit. 2022-10-23] Dostupné na www.researchgate.net

MACHÁČKOVÁ, A., 2016. *Volná povrchová energie* [cit. 2023-02-19] Dostupné na <https://docplayer.cz/>

MANIKANDAN, S., GOKULANATHAN, L., THANGAVEL, P., SATHISHKUMAR, S., 2021. *A review on Bio-Composite Materials* [cit. 2022-10-30] Dostupné na <https://iopscience.iop.org/>

MARUNIAK, M., *Povrchové úpravy biomateriálov v dielektrickom bariérovom výboji* [cit. 2022-12-01] Dostupné na <https://core.ac.uk/>

NAVARRO, M., PLANELL, J. A., CASTANO, O., 2008. *Biomaterials in orthopedics* [cit. 2022-09-10] Dostupné na www.researchgate.net

NICHOLSON, J. W., 2020. *Titanium Alloys for Dental Implants: A Review* [cit. 2022-09-11] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

QIAN, M., FROES, F. H., 2015. *Titanium Powder Metallurgy* [cit. 2022-09-20] Dostupné na <https://libgen.is/>

OLDANI, C., DOMINIGUEZ, A., 2012. *Titanium as a Biomaterial for Implants* [cit. 2022-09-11] Dostupné na www.researchgate.net

OTTE, J. A., ZOU, J., PATEL, R., Lu, M., DARGUSCH, M. S., 2020. *TiB Nanowhisker Reinforced Titanium Matrix Composite with Improved Hardness for Biomedical Applications* [cit. 2022-10-09] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

OZCAN, M., VOLPATO, C. A., HIAN, L., KARAHAN, B. D., CESAR, P. F., 2022. *Graphene for Zirconia and Titanium Composites in Dental Implants: Significance and Predictions* [cit. 2022-10-09] Dostupné na www.researchgate.net

RAABE, D., 2015. *Mechanical Properties of Titanium Alloys* [cit. 2022-09-26] Dostupné na <https://www.dierk-raabe.com/>

RACK, H. J., QAZI, J. I., 2005. *Titanium alloys for biomedical applications* [cit. 2022-09-15] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>

ROSSI, M. C., AMADO, J. M., TOBAR, M. J., VICENTE, A., YANEZ, A., AMIGO, V., 2021. *Effect of alloying elements on laser surface modification of powder metallurgy to improve surface mechanical properties of beta titanium alloys for biomedical application* [cit. 2022-10-23] Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/>

SEDLÁK, J., 2012. *Měření hydrofility a hydrofobity materiálů* [cit. 2022-10-30] Dostupné na <https://www.jcu.cz/cz/>

SKOTNICOVÁ, K., KURSA, M., 2013. *Prášková metalurgie*. [cit. 2022-09-21] Dostupné na <http://katedry.fmmi.vsb.cz>

SPOONER, E., 2010. *A Guide to Surface Energy* [cit. 2022-10-29] Dostupné na <https://www.ossila.com/>

SUNDARAM, K., 2022. *Ex-situ and in-situ Metal Matrix Composites* [cit. 2022-10-05] Dostupné na <https://sites.google.com/>

SYPNIEWSKA, J., SZKODO, M., 2022. *Influence of Laser Modification on the Surface Character of Biomaterials: Titanium and Its Alloys—A Review* [cit. 2022-10-16] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

ŠUGÁR, P., KOVÁČIK, J., ŠUGÁROVÁ, J., LUDROVCOVÁ, B., 2019. *A Study of Laser Micromachining of PM Processed Ti Compact for Dental Implants Applications* [cit. 2022-10-16] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

ŠUGÁR, P., LUDROVCOVÁ, B., 2021. *Postup výroby loga laserovým obrábáním* [cit. 2023-02-18] Dostupné na <https://vzdelavanie-vt.mtf.stuba.sk/>

ŠUGÁR, P., LUDROVCOVÁ, B., KALBÁČOVÁ, M. H., ŠUGÁROVÁ, J., SAHUL, M., KOVÁČIK, J., 2021. *Laser Surface Modification of Powder Metallurgy-Processed Ti-Graphite Composite Which Can Enhance Cells' Osteo-Differentiation* [cit. 2022-10-23] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

ŠUGÁR, P., LUDROVCOVÁ, B., KOVÁČIK, J., SAHUL, M., ŠUGÁROVÁ, J., 2020. *Laser-Based Ablation of Titanium–Graphite Composite for Dental Application* [cit. 2022-10-16] Dostupné na <https://www.mdpi.com/>

ŠVACHOVÁ, M., 2016. *Experimentální analýza utváření mazacího filmu v náhradách kyčelního kloubu* [cit. 2022-09-28] Dostupné na <http://katedry.fmmi.vsb.cz>

WANG, L., ZHANG, L. CH., 2018. *Development and application of biomedical titanium alloys* [cit. 2022-09-23] Dostupné na <https://libgen.is/>

ZWAHR, CH., HELBIG, R., WERNER, C., LASAGNI, A. F., 2018. *Fabrication of multifunctional titanium surfaces by producing hierarchical surface patterns using laser based ablation methods* [cit. 2022-10-17] Dostupné na <https://www.nature.com/>